



**Материалы**  
**XIII Всероссийской школы-конференции молодых учёных**  
**имени В.В. Лунина «Сверхкритические флюидные**  
**технологии в решении экологических проблем»**

**27 июня – 30 июня 2022 года**

г. Архангельск  
2022

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
СЕВЕРНЫЙ (АРКТИЧЕСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РАН  
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
КОМПЛЕКСНОГО ИЗУЧЕНИЯ АРКТИКИ ИМЕНИ АКАДЕМИКА  
Н.П. ЛАВЕРОВА УРО РАН  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМ. Н.С. КУРНАКОВА  
ПРАВИТЕЛЬСТВО АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ  
ЖУРНАЛ «СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ: ТЕОРИЯ И  
ПРАКТИКА»  
ЗАО «ШАГ»**

## **Материалы**

**XIII Всероссийской школы-конференции  
молодых учёных имени В.В. Лунина  
«Сверхкритические флюидные технологии в  
решении экологических проблем»**

**27 июня – 30 июня 2022 г.**

**г. Архангельск**

**2022**

УДК 504:66(082)

ББК 20.1:35.71я43

С24

ХIII Всероссийская школа-конференция молодых учёных имени В.В. Лунина «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» проводится при финансовой поддержке Правительства Архангельской области

**Редакционная коллегия:**

К.Г. Боголицын, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ;

О.О. Паренаго, кандидат химических наук;

Т.Э. Скребец, кандидат химических наук, доцент.

С24 Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: Материалы докладов ХIII Всероссийской школы-конференции молодых учёных (27 июня – 30 июня 2022 года) – Архангельск, 2022. САФУ. – 173 с.: ил.

В сборнике представлены материалы докладов участников ХIII Всероссийской школы-конференции молодых учёных имени В.В. Лунина «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем». Задачами конференции являются рассмотрение широкого круга как фундаментальных, так и прикладных вопросов, связанных с разработкой и применением сверхкритических технологий, а также обсуждение новых подходов к изучению процессов и материалов, находящимся в среде сверхкритических флюидов.

Материалы публикуются в авторской редакции.

ISBN 978-5-4253-0734-7

## СОДЕРЖАНИЕ

*А.Ю. Алентьев, А.Ю. Николаев*

**ОБРАБОТКА СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ CO<sub>2</sub> КАК СПОСОБ НАПРАВЛЕННОГО ИЗМЕНЕНИЯ МЕМБРАННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ** 7

*Е.М. Зубанова, Е.Н. Голубева*

**СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ N-АЛКИЛАКРИЛАМИДОВ: СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ В СРЕДЕ SKCO<sub>2</sub>** 8

*О.П. Паренаго*

**ПЕРСПЕКТИВЫ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ДОБАВОК К СМАЗОЧНЫМ МАТЕРИАЛАМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ** 10

*А.В. Припахайло, Р.Н. Магомедов, Т.А. Марютина*

**НОВЫЕ ПОДХОДЫ К РАЗДЕЛЕНИЮ И АНАЛИЗУ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА** 10

*И.А. Успенская*

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАСЧЕТОВ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ СО СВЕРХКРИТИЧЕСКИМИ ФЛЮИДАМИ** 12

*Ю.Д. Фомин, Е.Н. Циок, В.Н. Рыжов, В.В. Бражкин, К. Траченко*

**КОГДА ЖИДКОСТЬ СТАНОВИТСЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ: МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ** 14

*А.М. Чибиряев, И.В. Кожевников, О.Н. Мартьянов*

**sk-MeOH vs SiO<sub>2</sub>-МАТЕРИАЛЫ: ОТ НЕОБЫЧНОГО ФАКТА К БУДУЩИМ ТЕХНОЛОГИЯМ** 15

*А.У. Аетов, Фан Куанг Мань, С.В. Мазанов, Р.А. Усманов, Ф.М. Гумеров*

**ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ВОДНОГО ОТХОДА ЗАВОДА ПО ПРОИЗВОДСТВУ СТИРОЛА И ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ С ПРИМЕНЕНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ** 17

*А.У. Аетов, Р.А. Усманов, Р.Р. Габитов, С.В. Мазанов, Ф.М. Гумеров*

**СИНТЕЗ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ** 21

*К.В. Белов, А.А. Дышин, М.Г. Киселев, И.А. Ходов*

**УСТАНОВЛЕНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ ТОЛФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ В SKCO<sub>2</sub> В ПРИСУТСТВИИ ИМПРЕГНИРОВАННОГО АЭРОГЕЛЯ** 23

*М.Е. Белоусова, О.С. Бровка, К.Г. Боголицын, И.А. Паламарчук, Н.А. Горшкова, А.Д. Ивахнов, Н.И. Богданович*

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА И КРЕМНЕЗЕМА** 25

*Н.А. Боброва, И.И. Мишанин, А.Е. Коклин, В.И. Богдан*

**ТРАНСФОРМАЦИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА В ВОДНОЙ СРЕДЕ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ ИОНОВ Fe<sup>3+</sup>** 29

<i>П.Р. Васютин, Е.А. Лагунова, М.Ю. Синева, Ю.Д. Ивакин, Ю.А. Гордиенко</i> <b>СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБРАБОТКИ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ В ВОДНЫХ ФЛЮИДАХ</b>	31
<i>С.А. Вахрамеев, Д.В. Овчинников, Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков</i> <b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИМЕТИЛГИДРАЗИДА МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ, 1,1- И 1,3-ДИМЕТИЛМОЧЕВИН В ПОЧВЕ МЕТОДОМ СФХ-МС/МС</b>	35
<i>А.М. Воробей, М.О. Костенко, О.О. Паренаго</i> <b>ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ СМЕСЕЙ РАСТВОРИТЕЛЬ – CO<sub>2</sub> НА РАЗМЕР И МОРФОЛОГИЮ ЧАСТИЦ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АНТИСОЛЬВЕНТНОГО ОСАЖДЕНИЯ</b>	39
<i>М.В. Гурин, А.А. Венедиктов</i> <b>СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ДЕЦЕЛЛЮЛЯРИЗАЦИЯ РАЗЛИЧНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ ТКАНЕЙ ДЛЯ ИМПЛАНТАЛОГИИ</b>	40
<i>А.А. Дмитриева, А.А. Степачёва, В.Г. Матвеева</i> <b>КОНВЕРСИЯ БИО-НЕФТИ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ, В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ</b>	44
<i>Д.В. Жильцов, О.С. Бровко, Т.А. Бойцова, А.Д. Ивахнов</i> <b>СОСТАВ И СВОЙСТВА ХИТИНСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ХОДЕ СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ ЭТАНОЛОМ ПЛОДОВОГО ТЕЛА ГРИБА <i>FOMES FOMENTARIUS</i></b>	48
<i>В.В. Зефирова, И.В. Эльманович, А.И. Стаханов, М.О. Галлямов</i> <b>ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА</b>	52
<i>Я.И. Зуев, А.М. Воробей, Я.П. Рубцов, О.О. Паренаго</i> <b>ДИСПЕРГИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ RESS</b>	55
<i>Т.А. Иванова, Е.Н. Голубева, П.С. Тимашев, М.Я. Мельников</i> <b>ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО РАДИКАЛА DPI ИЗ ПЛЕНОК ПОЛИ-D,L-ЛАКТИДА В ПРОЦЕССЕ ИХ ДЕГРАДАЦИИ</b>	57
<i>П.С. Казарян, М.С. Кондратенко, М.О. Галлямов</i> <b>ОМНИФОБНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧАЕМЫЕ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА</b>	60
<i>О.А. Ким, Т.В. Богдан, А.Е. Коклин, В.И. Богдан</i> <b>ВОССТАНОВЛЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO<sub>2</sub> НА Fe- СОДЕРЖАЩИХ ПРОМОТИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ</b>	63
<i>К.М. Фан, С.В. Мазанов, Р.Р. Накипов, З.И. Зарипов, Ф.М. Гумеров</i> <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ CO<sub>2</sub> – АЦЕТОФЕНОН В ОКОЛОКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ СОСТОЯНИЯ</b>	64
<i>С.В. Мазанов, Ж.-М. Куагу, Д.Д. Ункпатэн, М.Д. Фонкоу, Р.А. Усманов, Ф.М. Гумеров</i> <b>ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ МАСЛА ДЕРЕВА ШИ (КАРИТЕ) В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ЭТАНОЛЕ</b>	67
<i>М.Е. Маркова, А.А. Степачёва, М.Г. Сульман</i> <b>СТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ</b>	70
<i>М.С. Мочалова, Д.С. Комарова, Д.Д. Ловская</i> <b>ПОЛУЧЕНИЕ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ ХИТОЗАНОВЫЙ АЭРОГЕЛЬ-ЛИДОКАИН ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГЕМОСТАТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ</b>	74

<i>Д.В. Овчинников, С.А. Вахрамеев, Д.И. Фалёв, Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков</i> <b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРОЛИДОВ В ВОДЕ МЕТОДОМ СФХ-МС/МС</b>	78
<i>В.Г. Полевая, А.М. Воробей, О.О. Паренаго, С.М. Матсон</i> <b>МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИ(4-МЕТИЛ-2-ПЕНТИНА) В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ ДЛЯ МЕМБРАННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ CO<sub>2</sub> ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ</b>	82
<i>А.А. Попова, Е.Н. Голубева, О.И. Громов</i> <b>ИМПРЕГНАЦИЯ ПОЛИ-D,L-ЛАКТИДА СПИНОВЫМ ЗОНДОМ ТЕМПОН В СРЕДЕ СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO<sub>2</sub>. ЭПР СПЕКТРОСКОПИЯ IN SITU</b>	85
<i>А.Д. Сабирова, Т.Р. Билалов</i> <b>РАСТВОРИМОСТЬ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА МЕДИ (II) В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА</b>	88
<i>А.Р. Саварец, Т.В. Богдан, А.Е. Коклин, Н.В. Мащенко, В.И. Богдан</i> <b>ТАНДЕМНАЯ РЕАКЦИЯ ГИДРИДНОГО ПЕРЕНОСА В СИСТЕМЕ ИЗОПРОПАНОЛ-АЦЕТОН ПРИ КОНДЕНСАЦИИ АЦЕТОНА НА ТВЁРДООСНОВНОМ MgSnO<sub>3</sub> В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ</b>	92
<i>В.Е. Сизов, М.О. Галлямов</i> <b>КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ ДЛЯ ВАНАДИЕВЫХ ПРОТОЧНЫХ БАТАРЕЙ</b>	96
<i>П.А. Красников, А.В. Смирнов, Т.В. Богдан, А.Е. Коклин, Н.В. Мащенко, В.И. Богдан</i> <b>АЛЬДОЛЬНО-КРОТОНОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ АЦЕТОНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ НА КАТАЛИЗАТОРЕ BaSnO<sub>3</sub></b>	98
<i>В.В. Соборнова, К.В. Белов, И.А. Ходов, М.Г. Киселев</i> <b>ИССЛЕДОВАНИЕ МЕФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ В СКCO<sub>2</sub> В ПРИСУТСТВИИ АЭРОГЕЛЯ</b>	102
<i>Д.И. Фалёв, Д.В. Овчинников, И.С. Воронов, А.В. Фалёва, Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков</i> <b>ОСОБЕННОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ ПЕНТАЦИКЛИЧЕСКИХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ В УСЛОВИЯХ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ</b>	104
<i>А.В. Шиндряев, А.Е. Лебедев, Е.Н. Сулова, Э.В. Голубев</i> <b>МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОЦЕССА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЛЮМИНОФОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЭРОГЕЛЕЙ</b>	106
<i>Р.О. Бурлуцкий, Д.М. Гук, Ю.М. Панов</i> <b>УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ: УДОБНЫЙ РЕАГЕНТ И РАСТВОРИТЕЛЬ</b>	109
<i>И.С. Воронов, Д.И. Фалёв, Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков</i> <b>СУБКРИТИЧЕСКАЯ ЭКСТРАКЦИЯ МАКРОЛИДНЫХ АНТИБИОТИКОВ ИЗ АКТИВНОГО ИЛА</b>	111
<i>Н.А. Горшкова, И.А. Паламарчук, О.С. Бровко, А.Д. Ивахнов, К.Г. Боголицын, Н.И. Богданович</i> <b>ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ЗАМЕНЫ РАСТВОРИТЕЛЯ В ГИДРОГЕЛЯХ АЛЬГИНАТ-ХИТОЗАН НА ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЭРОГЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ</b>	114
<i>М.О. Костенко, О.О. Паренаго</i> <b>СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ АМАРАНТОВОГО СЫРЬЯ-ПОЛУЧЕНИЕ ОБОГАЩЁННЫХ ПО СКВАЛЕНУ ЭКСТРАКТОВ</b>	117
<i>Х.Б. Маматмуродов, Т.Э. Скребец, А.Д. Ивахнов</i> <b>СВОЙСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ, ВЫДЕЛЕННЫХ МЕТОДОМ СКФЭ</b>	121

<i>А.А. Онучина, Н.В. Ульяновский, А.В. Фалева, Д.В. Овчинников, Д.С. Косяков</i>	
<b>ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ПРЕПАРАТИВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ КОМПРЕССИОННОЙ ДРЕВЕСИНЫ</b>	124
<i>И.И. Пиковской, И.С. Шаврина, А.Д. Ивахнов, Д.С. Косяков</i>	
<b>ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОГО ЛИГНИНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ИЗОПРОПАНОЛЕ</b>	127
<i>Е.А. Раткевич, О.В. Манаенков, О.В. Кислица</i>	
<b>КИНЕТИКА ГИДРОГЕНОЛИЗА ГЛЮКОЗЫ ДО ГЛИКОЛЕЙ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ</b>	131
<i>В.И. Репина, А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец</i>	
<b>ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И СОЛЬВАТОХРОМНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛЯРНОСТИ СИСТЕМЫ ДИОКСИД УГЛЕРОДА-БУТАНОЛ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ</b>	136
<i>Л.Ю. Сабирова, Л.Ю. Яруллин, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов</i>	
<b>ВЫДЕЛЕНИЕ ЦЕЛЕВОЙ ТЕРАПЕВТИЧЕСКОЙ КОМПОНЕНТЫ ИЗ ГРИБА ЧАГИ (INONOTUS OBLIQUUS) В РАМКАХ СКФ ЭКСТРАКЦИОННОГО ПРОЦЕССА</b>	140
<i>И.З. Салихов, Т.Р. Ахметзянов, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров, И.М. Абдулагатов</i>	
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ</b>	141
<i>Е.Н. Сулова, Д.А. Кунаев, А.Е. Лебедев, Н.В. Меньшутина</i>	
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА ЛЮМИНОФОРНОГО СОЕДИНЕНИЯ В ОБЪЕМЕ НЕОРГАНИЧЕСКОГО АЭРОГЕЛЯ НА ЭТАПЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ</b>	145
<i>А.А. Уварова, Д.Д. Ловская, М.С. Мочалова</i>	
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ХИТОЗАНОВЫХ АЭРОГЕЛЕЙ В ФОРМЕ МИКРОЧАСТИЦ МЕТОДОМ РАСПЫЛЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОРСУНКИ</b>	148
<i>Е.В. Ушакова, М.В. Алонова, Д.А. Зимняков</i>	
<b>ФУРЬЕ-АНАЛИЗ ДИНАМИЧЕСКИХ СПЕКЛ-КАРТИН ПРИМЕНИТЕЛЬНО К МОНИТОРИНГУ СКФ-СИНТЕЗА ВЫСОКОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ</b>	152
<i>Д.И. Фалёв, А.В. Фалёва, И.А. Крылов, А.Е. Суханов</i>	
<b>СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СУБКРИТИЧЕСКИХ ЭКСТРАКТОВ ЮККИ ПО ДАННЫМ 2D ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ И ВЭЖХ-МС</b>	155
<i>И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, И.М. Абдулагатов</i>	
<b>ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ СРЕД ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ</b>	158
<i>Е.О. Щипанская, А.А. Степачёва, В.Г. Матвеева</i>	
<b>ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ПРОПАНОЛЕ-2</b>	162
<i>Н.В. Зуи, П.Ю. Цыганков</i>	
<b>ПОЛУЧЕНИЕ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ЛИГНОСУЛЬФОНАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ</b>	166
Алфавитный указатель	170

# ОБРАБОТКА СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ CO<sub>2</sub> КАК СПОСОБ НАПРАВЛЕННОГО ИЗМЕНЕНИЯ МЕМБРАННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*А.Ю. Алентьев<sup>1</sup>, А.Ю. Николаев<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>ФГБУН ИНХС РАН, Москва, Россия*

*<sup>2</sup>ФГБУН ИНЭОС РАН, Москва, Россия*

*E-mail: [alentiev@ips.ac.ru](mailto:alentiev@ips.ac.ru)*

Многие процессы мембранного газоразделения, в том числе, выделения углекислого газа из промышленных газовых потоков, перспективно вести при повышенных давлениях и температурах. Традиционными материалами газоразделительных мембран являются стеклообразные полимеры, поэтому необходимо понимать, как будут вести себя мембранные материалы при таких условиях. Предельным случаем является обработка сверхкритическим CO<sub>2</sub> (ск-CO<sub>2</sub>) при набухании и последующей декомпрессии. В докладе будет показано, как изменяются газоразделительные и структурно-механические характеристики полимерных мембранных материалов различных химических структур (полиимиды [1, 2], полиэфиримиды, полигексафторпропилен [1], полибензодиоксан [3], этилцеллюлоза, полифениленоксид) при различных условиях обработки ск-CO<sub>2</sub> (давление и температура набухания, скорость декомпрессии). Установлено, что обработка ск-CO<sub>2</sub> полимерных пленок стеклообразных аморфных полимеров приводит к снижению плотности, увеличению свободного объема и газопроницаемости, и, в ряде случаев, в зависимости от химической структуры элементарного звена, к увеличению упорядоченности упаковки цепей в полимерной матрице. Показано, что набухание полимеров в ск-CO<sub>2</sub> можно представить, как однородное трехосное растяжение и, следовательно, обработка ск-CO<sub>2</sub> позволяет направленно регулировать газотранспортные характеристики полимеров мембранного назначения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Е.С. Алексеев, А.Ю. Алентьев, А.С. Белова, В.И. Богдан, Т.В. Богдан, А.В. Быстрова, Э.Р. Гафарова, Е.Н. Голубева, Е.А. Гребеник, О.И. Громов, В.А. Даванков, С.Г. Злотин, М.Г. Киселев, А.Е. Коклин, Ю.Н. Кононевич, А.Э. Лажко, В.В. Лунин, С.Е. Любимов, О.Н. Мартьянов, И.И. Мишанин, А.М. Музафаров, Н.С. Нестеров, А.Ю. Николаев, Р.Д. Опарин, О.О. Паренаго, О.П. Паренаго, Я.А. Покусаева, И.А. Ронова, А.Б. Соловьева,



- М.Н. Темников, П.С. Тимашев, О.В. Турова, Е.В. Филатова, А.А. Филиппов, А.М. Чибиряев, А.С. Шалыгин *Успехи химии* **2020**, 89, № 12, 1337 – 1427.
- [2] А.Ю. Алентьев, С.В. Чирков, Р.Ю. Никифоров, Н.А. Белов, А.М. Орлова, А.А. Кузнецов, А.С. Кечекьян, П.А. Кечекьян, А.А. Пестрикова, А.Ю. Николаев *Мембраны и мембранные технологии* **2022**, 12, № 3, С. 183 – 191
- [3] Starannikova L.E., Alentiev A.Yu., Nikiforov R.Yu., Ponomarev I.I., Blagodatskikh I.V., Nikolaev A.Yu., Shantarovich V.P., Yampolskii Yu.P. *Polymer* **2021**, 212, 123371.

Работа выполнена при поддержке РФФ, грант № 19-19-00614

## СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ N-АЛКИЛАКРИЛАМИДОВ: СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ В СРЕДЕ СКСО<sub>2</sub>

*Е.М. Зубанова<sup>1</sup>, Е.Н. Голубева<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>*МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва*

<sup>2</sup>*ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва*

Лекция посвящена применению стимул-чувствительных полимеров на основе N-алкилакриламидов в биомедицине: в тканевой инженерии и в системах доставки лекарств. Обсуждены возможности использования сверхкритических сред для синтеза таких полимеров, а также их модификации в среде сверхкритического диоксида углерода. Впервые показана возможность импрегнации низкомолекулярным веществом и изучен процесс набухания термочувствительного графт-сополимера поли-N-изопропилакриламида с олиголактидом в среде СКСО<sub>2</sub>.

Стимул-чувствительные полимеры – особый класс «умных» материалов, меняющих свои физические свойства, чаще всего растворимость или набухание в растворах, в ответ на внешнее воздействие, например, изменение температуры, pH, облучение светом и др. К таким полимерам относятся термочувствительные полимеры на основе поли-N-алкилакриламидов. Они претерпевают фазовый переход клубок-глобула в растворах полярных жидкостей при достижении низшей критической температуры растворения (НКТР). Поли-N-алкилакриламиды, в частности, самый известный из них поли-N-изопропилакриламид (PNIPAM), растворимы в воде ниже

НКТР, а при повышении температуры образуют нерастворимые гидрофобные глобулы. Так как фазовый переход PNIPAM и его сополимеров в водном растворе протекает в физиологическом интервале температур, матрицы на их основе применяют в системах доставки лекарств и тканевой инженерии в качестве подложек для получения клеточных пластов [1].

Синтез различных сополимеров на основе NIPAM с приводит к изменению условий протекания перехода клубок-глобула, что позволяет расширить круг их возможного применения в биомедицине. Например, в случае сополимеров с акриловой кислотой можно управлять НКТР, изменяя pH раствора, а сополимеры NIPAM с алифатическими полиэфирами имеют НКТР, изменяющуюся в ходе гидролиза полиэфирных звеньев.

Полимеры на основе NIPAM плохо набухают и растворяются в сверхкритическом диоксиде углерода из-за наличия гидрофильных групп, однако сами мономеры, являющиеся производными акриловой кислоты, растворимы в  $scCO_2$ . Это позволяет проводить синтез таких полимеров в гетерогенном режиме в среде  $scCO_2$  и получать полимеры с узким молекулярно-массовым распределением, а также избежать дорогостоящего процесса очистки синтезированного полимера от растворителя. Добавление к NIPAM сомономеров, способных к пластификации в  $scCO_2$ , позволяет проводить модификацию и импрегнацию сополимеров. Так в настоящей работе на примере графт-сополимера PNIPAM с олиголактидом была показана возможность импрегнации полимера низкомолекулярным веществом. В качестве низкомолекулярного вещества был выбран стабильный нитроксильный радикал TEMPONE. Импрегнацию проводили с использованием уникальной установки[2], позволяющей регистрировать спектры ЭПР нитроксильного радикала *in situ* в пластифицированном полимере в среде сверхкритического диоксида углерода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-02-00712).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Doberenz F., Zeng K., Willems C., Zhang K., Groth T. // J. Mater. Chem. B. 2020. Vol. 8, № 4. P. 607–628.
2. Gromov O.I., Kostenko M.O., Petrunin A. V., Popova A.A., Parenago O.O., Minaev N. V., Golubeva E.N., Melnikov M.Y. // Polymers (Basel). 2021. Vol. 13, № 18. P. 3059.

## **ПЕРСПЕКТИВЫ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ДОБАВОК К СМАЗОЧНЫМ МАТЕРИАЛАМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

*О.П. Паренаго*

*Институт нефтехимического синтеза имени А.А. Топчиева РАН, Москва*

В докладе рассмотрены технические и экологические вопросы синтеза высокоэффективных добавок к смазочным маслам, активных в процессах снижения трения и износа контактирующих металлических поверхностей. Приведены основные виды трения в технических устройствах и механизмах, параметры при определении количественных показателей трения и износа и классы химических соединений, влияющих на эти процессы. Обсуждаются экологические проблемы синтеза, применения и утилизации химически активных добавок. Представлены примеры и перспективы использования наноматериалов в создании эффективных добавок к нефтяным и синтетическим смазочным маслам. Рассмотрены возможные подходы к проблеме синтеза нанодобавок с использованием сверхкритических флюидных технологий.

## **НОВЫЕ ПОДХОДЫ К РАЗДЕЛЕНИЮ И АНАЛИЗУ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

*А.В. Припахайло, Р.Н. Магомедов, Т.А. Марютина.*

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва, Россия*

Разделение нефтей и нефтяных остатков на фракции является с одной стороны важной задачей при анализе группового и фракционного состава нефтяных образцов, а с другой стороны способом их подготовки и облагораживания за счет удаления нежелательных компонентов из состава нефтяного сырья. При этом традиционные методы экстракции, используемые в данном случае и основанные на применении н-алканов в качестве растворителей, имеют ряд очевидных недостатков, среди которых не

высокая эффективность, значительная длительность метода и большие объемы растворителя в случае выделения асфальтенов и достаточно высокие температуры, невысокая селективность и ограниченная типом конкретного алкана растворимость и глубина разделения в случае деасфальтизации и сверхкритического фракционирования нефтяных остатков.

Перспективным направлением развития и совершенствования методов разделения нефтяных систем является поиск альтернативных растворителей, позволяющих преодолеть вышеуказанные недостатки. Одним из таких соединений является  $\text{CO}_2$  в сверхкритическом состоянии (СК- $\text{CO}_2$ ), который обладает свойствами эффективного анти-растворителя по отношению к нефтяным асфальтенам, способствуя быстрой и прочной агрегации молекул последних с их последующей флокуляцией и осаждением. Несмотря на низкую растворимость высокомолекулярных компонентов нефтяных остатков в СК- $\text{CO}_2$ , добавление органических модификаторов позволяет существенно увеличить его растворяющую способность, что открывает возможность регулирования выхода и состава выделяемых фракций экстракта и фракционирования нефтяных образцов.

На основании проведенных циклов экспериментальных исследований нами предложены и обоснованы новые методы выделения нефтяных асфальтенов, деасфальтизации и фракционирования нефтяных остатков с использованием СК- $\text{CO}_2$ . Показано, что в отличие от стандартных методов жидкостной осадительной экстракции разработанный метод на базе процесса GAS (gas anti-solvent) позволяет проводить выделение асфальтенов всего за несколько часов (2.5 против 24 часов), не требует больших объемов органических растворителей (соотношение разбавитель/нефтяной образец 0.5-7/1 против 30-40/1) и позволяет получать асфальтены в количестве, достаточном для последующего детального изучения их состава и свойств. В свою очередь, в отличие от методов дистилляции и адсорбционно-жидкостной хроматографии низкотемпературный метод экстракционного разделения нефтяных остатков с использованием смеси  $\text{CO}_2$ -толуол в качестве растворителя отличается высокой эффективностью и не ограничен температурой разложения компонентов образца и растворяющей способностью, и селективностью индивидуальных растворителей.

Полученные результаты исследований процесса экстракции использованы для разработки научных основ и оптимизации нового технологического процесса СДА тяжелого нефтяного сырья бинарной смесью  $\text{CO}_2$ -толуол, выступающей в качестве селективного растворителя топливного варианта реализации процесса.

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАСЧЕТОВ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ СО СВЕРХКРИТИЧЕСКИМИ ФЛЮИДАМИ

*И.А. Успенская*

*Московский государственный университет, химический факультет*

В докладе кратко рассмотрены основные современные подходы к расчетам фазовых равновесий в сложных системах. Лекция предназначена для широкого круга слушателей, имеющих базовую физико-химическую подготовку, и имеет целью знакомство слушателей с основными принципами расчета равновесий в системах со сверхкритическими состояниями, подходами к решению прямой и обратной задач термодинамики фазовых равновесий, существующими программными продуктами.

Одним из актуальных направлений последних десятилетий в области химической термодинамики является развитие расчетных методов для моделирования фазовых и химических равновесий в системах различной природы. Причина этого очевидна: при создании новых функциональных и конструкционных материалов возрастает компонентность изучаемых систем и, как следствие, увеличиваются временные и материальные затраты на разработку таких материалов. Современный уровень развития вычислительных методов и компьютерной техники позволяет заметно сократить объем эксперимента за счет его грамотного планирования. При этом расчеты равновесий проводятся как на стадии выбора составов, предположительно обладающих заданным набором свойств, так и на стадии оптимизации условий получения материала и оценке его стабильности в условиях эксплуатации.

Для проведения расчетов с использованием термодинамических баз данных, термодинамические функции фаз должны быть представлены в аналитическом виде (желательно, удобном для дифференцирования) либо в виде массива численных данных (если используются методы и подходы Big Data). Во втором случае часто возникает задача представления данных с определенным шагом, поэтому построение термодинамической модели фазы (или уравнения состояния) является обязательным этапом при расчете фазовых и химических равновесий.

Задачу разработки уравнений состояния нельзя назвать новой, но это не означает, что все проблемы решены. Многие десятилетия активно развивались уравнения

состояния, описывающие пар и жидкость; они представлены в классических монографиях [1-3]. Однако, в зависимости от природы конкретной изучаемой системы приходится выбирать те или иные правила смешения и/или корректировать параметры моделей.

При моделировании сверхкритической жидкостной экстракции для очистки и кристаллизации термически неустойчивых нелетучих фармацевтических препаратов широко используются уравнение состояния Пенга – Робинсона:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)}$$

и уравнение состояния CPA (Cubic plus Association):

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \rho \frac{\partial \ln g}{\partial \rho} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}),$$

где  $R$  - газовая постоянная,  $T$  - температура,  $V_m$  - молярный объем,  $\rho$  - плотность смеси,  $g$  - функция радиального распределения,  $X_{A_i}$  - доля фрагментов типа А в молекуле сорта  $i$ , которые не образуют связей с другими фрагментами,  $x_i$  - мольная доля  $i$ -го компонента.  $a$  и  $b$  – параметры уравнения состояния. С помощью этих уравнений описываются свойства компонентов, свойства смесей оценивают с помощью различных правил смешения, например, правила Ван-дер-Ваальса:

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij}, \quad b = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij},$$

$$\text{где } a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}, \quad b_{ij} = 0.5(1 - l_{ij})(b_i + b_j),$$

неизвестные параметры  $k_{ij}$ ,  $l_{ij}$  обычно определяют при минимизации целевой функции, представляющей собой «взвешенную» сумму квадратов отклонений, измеренных и рассчитанных по модели свойств фаз системы.

В докладе приведены примеры использования расчётных методов химической термодинамики при моделировании фазовых диаграмм систем со сверхкритическими флюидами. Показано, как с использованием аппарата термодинамики решается задача оптимизации условий очистки лекарственных препаратов с использованием сверхкритических смесей углекислого газа и спиртов (по материалам исследований сотрудников лаборатории химической термодинамики МГУ имени М.В. Ломоносова).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М., и др. Термодинамика равновесия жидкость - пар. Под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1989. 344 с
2. Рид Р, Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. 3-е издание. Л.: Химия, 1982, 592 с.
3. Poling В.Е., Prausnitz J.M., O'Connell J.P. The properties of gases and liquids. 5-th ed. McGraw-Hill, 2004, 803 p.

# КОГДА ЖИДКОСТЬ СТАНОВИТСЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ: МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ

Ю.Д. Фомин<sup>1</sup>, Е.Н. Циок<sup>1</sup>, В.Н. Рыжов<sup>1</sup>, В.В. Бражкин<sup>1</sup>, К. Траченко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики высоких давлений РАН

<sup>2</sup>Queen Mary University of London

Известно, что жидкость может быть переведена в газ без фазового перехода, что делает жидкости в известном смысле "похожими" на газ. В тоже время жидкости могут быть переведены в твёрдое состояние без фазового перехода посредством перехода в стекло, что роднит их с твёрдыми телами. Это говорит о двойственной природе жидкостей, так как в разных условиях они могут демонстрировать свойства газов или твёрдых тел.

В научной литературе существует два подхода к описанию свойств жидкостей: подход ван дер Ваальса (жидкость, как плотный газ) [1] и подход Френкеля (жидкость, как "испорченный" кристалл) [2]. Первый подход позволяет удовлетворительно описать жидкости в пределе высоких температур, тогда как второй - низких (вблизи кривого плавления).

В данной работе производится анализ микроскопической динамики жидкостей. Устанавливаются границы, в которых работают подходы ван дер Ваальса и Френкеля. Показывается, при каких термодинамических условиях происходит переход от "квазигазового" к "квазитвёрдому" поведению, что позволяет существенно уточнить само понятие "сверхкритического флюида" [3]. Приводятся теоретические [4] и экспериментальные подтверждения [5].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц "Статистическая физика."
- [2] Я.И. Френкель "Кинетическая теория жидкостей", Ленинград, 1975
- [3] В.В. Бражкин и др., Успехи физических наук Т. 182, №11, С. 1137
- [4] Yu. D. Fomin et. al , J. Phys.: Condensed Matter V. 30, P. 134003 (2018)
- [5] C. Cockrell et. al, Physics Reports, V. 941, P. 1–27 (2021)

## **ck-MeOH vs SiO<sub>2</sub>-МАТЕРИАЛЫ: ОТ НЕОБЫЧНОГО ФАКТА К БУДУЩИМ ТЕХНОЛОГИЯМ**

*А.М. Чибиряев, И.В. Кожевников, О.Н. Мартьянов,*

*ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», Новосибирск.*

Высокотемпературная гетерогенная реакция сверхкритического метанола с SiO<sub>2</sub>-содержащими материалами, в результате которой образуются метилортосиликаты и разрушаются исходные вещества, – это не только причина для серьёзной обеспокоенности исследователей и промышленников, работающих с SiO<sub>2</sub>-содержащими материалами в схожих реакционных условиях, но и широкие практические возможности, которые открываются благодаря новому способу синтеза тетраметилортосиликата (ТМОС).

Несколько лет назад на всю страну прогремела новость об экологической катастрофе, происходящей в г. Усолье-Сибирское (Иркутская область), в котором огромные территории оказались сильно загрязнены ртутью по вине химического завода-гиганта «Усольехимпром». Однако на площадке «Усольехимпрома» также были размещены другие сильные химические загрязнители, прежде всего – четырёххлористый кремний SiCl<sub>4</sub>, внёсший «весомый вклад» в загрязнение региона. Как известно, этот коммерческий реагент является основой производства не только чистого металлического кремния, но и тетраметил- и тетраэтилортосиликатов (ТМОС и ТЭОС, соответственно). Эти органические ортосиликаты являются незаменимыми в золь-гель методе синтеза многочисленных алюмосиликатов, SiO<sub>2</sub>-сорбентов, аэрогелей и ксерогелей, SiO<sub>2</sub>-носителей катализаторов, защитных кремнезёмных плёнок и др., т.е. речь идёт об использовании ТМОС и ТЭОС в количестве сотен тысяч тонн в год.

Первый промышленный способ получения ТМОС или ТЭОС, разработанный и внедрённый ещё в 1846 г. [1], основывался на реакции спиртов с SiCl<sub>4</sub> и обладал рядом недостатков, среди которых существенными являлись высокая токсичность, коррозионная активность и опасность для окружающей среды как исходного SiCl<sub>4</sub>, так и выделяющегося в ходе реакции HCl [2]. Поэтому на протяжении последних 150 лет предпринимались многочисленные попытки уйти от использования SiCl<sub>4</sub> в производстве ТМОС и ТЭОС, в результате которых одним из наиболее перспективных направлений



была признана прямая реакция твёрдого SiO<sub>2</sub> с соответствующим спиртом (метанолом или этанолом). Именно этому химическому процессу будет посвящён настоящий доклад.

Ранее в своих работах [3,4] мы описали необычный факт: результаты химических реакций в сверхкритическом метаноле сильно различаются, если проводить процесс в отсутствие или в присутствии SiO<sub>2</sub>-содержащих материалов, например, в стеклянной ампуле. Оказалось, что причина наблюдаемых различий кроется в образовании из SiO<sub>2</sub> и метанола небольших количеств ТМОС по реакции:  $\text{SiO}_2 + 4\text{MeOH} \rightleftharpoons \text{Si}(\text{OCH}_3)_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , а уже далее новообразованный ТМОС действовал как катализатор, резко меняя селективность основной и побочных реакций. Важно, что до начала наших исследований не было опубликовано ни одного примера подобных реакций SiO<sub>2</sub> и метанола.

Поскольку среди наиболее востребованных методов синтеза ТМОС отсутствует способ с вовлечением SiO<sub>2</sub>-содержащие материалы в прямую одностадийную реакцию с метанолом, мы подключились к данной проблеме. Наши поисковые исследования были связаны не только с выявлением наиболее реакционноспособных SiO<sub>2</sub>-содержащих материалов (силикагель, кварц, боросиликатное стекло (пирекс), HY-цеолит CBV-720, природные вспученные перлит и вермикулит), но и с варьированием реакционной температуры (от 200 до 350°C) и вовлечением основных или щелочных агентов (азагетероароматические соединения, КОН). Новизна полученных нами научных результатов заключается в доказанной экспериментальным путём принципиальной возможности осуществления синтеза ТМОС из SiO<sub>2</sub>-содержащих материалов и метанола в проточном режиме [5]. Основные технические результаты работы были защищены патентами [6,7].

Таким образом, в ходе проведённого исследования было показано, что SiO<sub>2</sub>-содержащие материалы при контакте с метанолом начинают разрушаться при температурах выше 250°C, вступая в реакцию с образованием ТМОС. Образующийся ТМОС может стать причиной негативного изменения селективности конкурирующих реакций. Вместе с тем, обнаруженная реакция SiO<sub>2</sub> с метанолом позволила разработать удобный синтез ТМОС в проточном режиме, что открывает хорошие перспективы для создания высокоэффективного промышленного процесса получения ТМОС.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] J. von Ebelmen, *Ann. der Chemie und Pharm.*, **1846**, 57, 319.
- [2] T. Kapias *et al. J. Hazard. Mater.*, **2001**, 81, 209.
- [3] I.V. Kozhevnikov *et al. J. Supercrit. Fluids*, **2012**, 69, 82.
- [4] A.M. Chibiryayev *et al. Appl. Catal. A: Gen.*, **2013**, 456, 159.
- [5] I.V. Kozhevnikov *et al. Chem. Eng. J.*, **2021**, 426, 131871.

[6] И.В. Кожевников, А.М. Чибиряев, О.Н. Мартыанов. Патент РФ 2698701С1, 2019.

[7] И.В. Кожевников, А.М. Чибиряев, О.Н. Мартыанов. Патент РФ 2704140С1, 2019.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Основная часть работы выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390053-4). Часть исследования, связанная с проведением процесса в проточном реакторе, выполнена в рамках проекта Российского научного фонда №21-13-00065 (<https://rscf.ru/project/21-13-00065/>).

## ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ВОДНОГО ОТХОДА ЗАВОДА ПО ПРОИЗВОДСТВУ СТИРОЛА И ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ С ПРИМЕНЕНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

*А.У. Аетов, Фан Куанг Мань, С.В. Мазанов, Р.А. Усманов, Ф.М. Гумеров*

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань.*

Проведено окисление органических соединений водного отхода завода по производству стирола и полиэфирных смол. Процесс реализован с использованием реактора проточного типа с индукционным нагревом в температурном диапазоне 673÷873 К при давлении 22,5 МПа. В качестве окислителя использован кислород воздуха. Для повышения эффективности окислительного процесса реакция проведена в присутствии железо- и марганецсодержащих гетерогенных катализаторов. Установлено, что близкое к полному обезвреживание органических веществ водного стока при температуре 823К достигается с использованием марганецсодержащего катализатора.

Ключевые слова: сверхкритический флюид, окисление, гетерогенный катализ, ХПК.

Химическая отрасль промышленности занимает одну из ведущих ролей в

современном мире, однако, с развитием и ростом темпов производства растет и количество токсичных выбросов и отходов, что формирует серьезные экологические проблемы. Применительно к предприятиям органического синтеза, наиболее сложным с позиций минимизации воздействия на окружающую среду, является утилизация жидких отходов. В большинстве случаев подобные отходы – это многокомпонентные, химически неоднородные смеси веществ, с различными физическими, химическими и биологическими (в частности, антибактериальными) свойствами. В связи с трудностью выделения, содержащихся в сточных водах полезных и способных к вовлечению в производственный рецикл компонентов, такие сточные воды обычно подвергаются термическому обезвреживанию.

Подобный подход к утилизации не только расточителен и затратен, но и приводит к загрязнению окружающей среды. Как следствие, выявление новых и экологически «чистых» направлений глубокой переработки химических отходов является важной научно-технической задачей.

В качестве объекта исследования в настоящей работе использован технологический поток, образующийся на стадии эпексидирования пропилена гидропероксидом этилбензола в рамках процесса совместного получения оксида пропилена и стирола, ПАО "Нижнекамскнефтехим" (завод по производству стирола и полиэфирных смол), г. Нижнекамск, Татарстан [1-2]. Для установления качественного и количественного состава образца промышленного водного отхода использованы методы ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопии, а также жидкостной хроматографии. На основании хроматографического анализа в табл. 1 приведен количественный состав отхода.

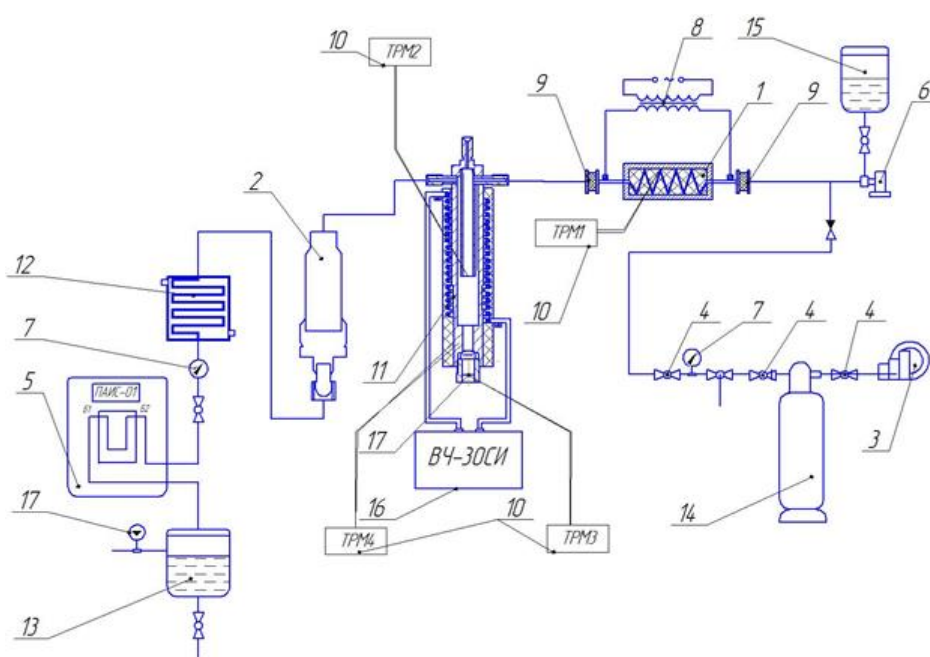
Таблица 1. Количественный состав промышленного водного стока

Образец	Фенол, мг/л	Метилфенилкарбинол, мг/л	Ацетофенон, мг/л	Толуол, мг/л	Стирол, мг/л	Этилбензол, мг/л	Пропиленгликоль, мг/л
Исходный водный отход	1256,6	1449,3	2598,2	0,1	92,5	0,1	1370

Перед экспериментом осуществлено смешение исходного стока с дистиллированной водой в объемном соотношении 1:20. Экспериментальное исследование процесса обезвреживания промышленного водного отхода проведено на установке непрерывного действия с проточным реактором, содержащим каталитический участок с расположенным в нем неподвижным слоем гетерогенного катализатора (рис.

1), так и без него в температурном диапазоне 673÷873 К при давлении 22,5 МПа. Отличительной особенностью данной установки является использование высокочастотного индукционного нагревателя, благодаря которому повышается равномерность нагрева и достигается его высокая скорость. Высокая концентрация и точная локализация энергии электромагнитного поля обеспечивает короткий цикл и обуславливает высокую производительность осуществляемого процесса. В качестве окислителя использован кислород воздуха.

Степень эффективности процесса окисления органических соединений водного стока оценена с использованием такого показателя, как химическое потребление кислорода (ХПК), являющегося качественным показателем степени загрязнения сточных вод и промышленных отходов.



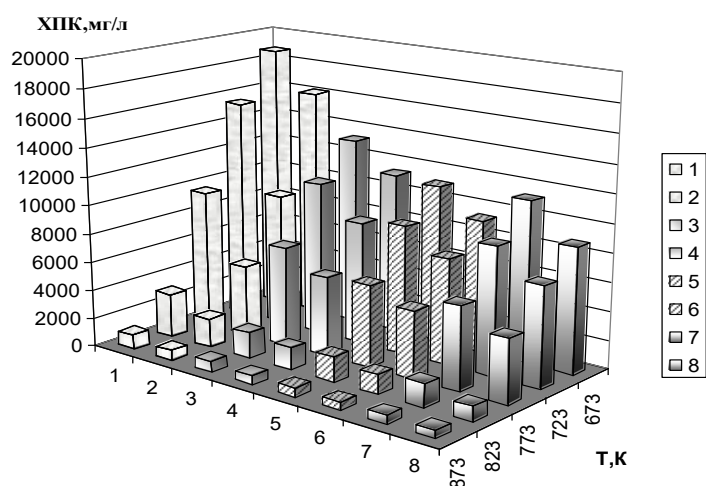
**Рис. 1.** Схема проточной установки с каталитическим блоком для обезвреживания водного отхода: 1 – теплообменник для нагрева водного стока; 2 – каталитический участок; 3 – компрессор воздушный; 4 – вентиль; 5 – рН метр; 6 – насос высокого давления; 7 – манометр; 8 – понижающий трансформатор; 9 – токоизолирующий элемент; 10 – датчик температуры (термопара); 11 – реактор с индукционным нагревом; 12 – холодильник; 13 – емкость сбора очищенного стока; 14 – ресивер; 15 – емкость загрузки неочищенного стока; 16 – камера для сбора неорганического остатка; 17 – расходомер

Результаты измерения значений ХПК для всего массива экспериментальных данных, полученных в некаталитическом и каталитическом, в присутствии катализаторов (Fe-As, Fe-OH, Mn-Al), вариантах процесса обезвреживания водного отхода показаны на рис. 2.

Влияние синтезированных гетерогенных катализаторов в процессе обезвреживания указывают на целесообразность их использования. Так, значения ХПК

в процессах с использованием катализаторов Fe-OH и Mn-Al при прочих равных условиях оказались ниже в 1,5-3 раза применительно к температурной зависимости и от избытка кислорода в сопоставлении с некаталитической реакцией. В части снижения ХПК промышленного водного стока в ряду представленных катализаторов наибольшую эффективность проявляет марганецсодержащий катализатор.

Обезвреживание органических компонентов промышленного водного стока осуществлено в СКФ условиях для чистой воды, характеризуемых давлением 22,5 МПа и диапазоном температур 673-873 К, при степени избытка кислорода, равном 2÷4, в присутствии гетерогенных катализаторов различной физико-химической природы.



**Рис. 2.** ХПК продукта реакции окисления органических соединений промышленного водного стока, осуществленного в СКФ условиях как функция температуры, типа катализатора и степени избытка кислорода при давлении 22,5 МПа: 1– без катализатора (коэффициент избытка кислорода (КИК)=2); 2– без катализатора (КИК=4); 3– катализатор Fe-As (КИК=2); 4– катализатор Fe-As (КИК=4); 5– катализатор Fe-OH (КИК=2); 6– катализатор Fe-OH (КИК=4); 7– катализатор Mn-Al (КИК=2); 8– катализатор Mn-Al (КИК=4)

Марганецсодержащий катализатор оказался наиболее эффективным с точки зрения степени обезвреживания органических компонентов водного отхода относительно значений ХПК.

*Исследование осуществлено при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 22-19-00117)*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гумеров, Ф. М. Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность / Ф. М. Гумеров. – Казань: Издательство Академии наук РТ, 2019. - 440 с.

2. Prasad Mylapilli, S. V. Sub and supercritical water oxidation of pharmaceutical wastewater / S. V. Prasad Mylapilli, N. Sivamohan // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2019 – V. 7 - №3. - P. 1-9.

## **СИНТЕЗ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ**

*А.У. Аетов, Р.А. Усманов, Р.Р. Габитов, С.В. Мазанов, Ф.М. Гумеров*

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань.*

Представлены результаты исследования реакции гидролиза рафинированного рапсового и подсолнечного масла дистиллированной водой, осуществленного в суб- и сверхкритических флюидных условиях ( $T= 573-653\text{K}$ ,  $P=30\text{ МПа}$ ) на установке периодического действия. Установлено влияние термодинамических и иных условий осуществления реакции на ее эффективность.

Ключевые слова: рапсовое масло, подсолнечное масло, сверхкритическое флюидное состояние, гидролиз, олеиновая кислота.

Интерес к использованию воды в околокритической области состояния ( $T_{кр}=647,1\text{ К}$ ,  $P_{кр}=22,06\text{ МПа}$ ) в качестве реакционной среды обусловлен ее физико-химическими свойствами. Сверхкритическое состояние воды характеризуется низкой диэлектрической постоянной и сравнительно малой прочностью водородных связей, следствием чего является высокая растворимость в сверхкритической воде органических соединений и газов. Это дает возможность проведения процессов в единой флюидной фазе, обеспечивая высокие концентрации реагентов и скорости реакций. Подтверждением этого является процесс окисления в водной среде, осуществляемый в сверхкритических флюидных условиях (СКВО), при котором сложные органические соединения вначале преобразуются в простые, а в конечном счете в воду и  $\text{CO}_2$  в течение нескольких минут [1, 2].

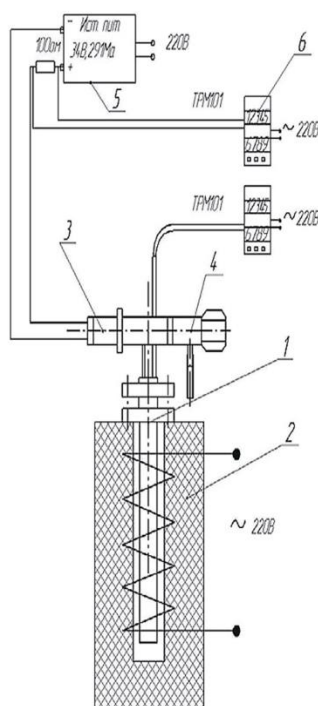
Гидролиз рапсового масла в среде субкритической воды ранее использован

авторами работы [3] в качестве начальной стадии процесса получения биодизельного топлива из рапсового масла в СКФ условиях.

В качестве основного сырья при проведении эксперимента гидролиза масел в субкритических флюидных условиях (СБКФ) и СКФ условиях для получения олеиновой кислоты использовалось рапсовое и подсолнечное дезодорированные масла первого сорта, а также вода-дистиллят:  $n_D^{20} = 1.3329$ ,  $\rho_4^{25} = 997.1 \text{ кг/м}^3$ . Состав масел исследован на хроматографе, из которого было видно, что содержание триглицерида олеиновой кислоты, как и предполагалось, выше в рапсовом масле.

Для осуществления реакции гидролиза масел в СБКФ и СКФ условиях реакционной среды использована экспериментальная установка периодического действия, представленная на рис. 1. Установка позволяет осуществлять химические реакции при температурах до 800 К и давлениях до 30 МПа.

Экспериментальная установка включает в себя системы создания давления, а также регулирования и измерения температуры автоклава. Система создания давления состоит из реакционного автоклава (1) и муфельной печи (2) марки Т-40/600 (рис. 1).



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки периодического действия для осуществления реакции гидролиза растительных масел в водной среде в СБКФ и СКФ условиях реакционной среды: 1 - автоклав; 2 - муфельная печь; 3 - датчик давления; 4 - вентиль высокого давления; 5 - источник питания; 6 - измерительный прибор

Ячейка заполняется смесью масла и воды до той степени, при которой исключается присутствие воздуха в реакционном автоклаве. За счет изохорного

нагревания смеси реагентов формируется необходимое давление в автоклаве.

Проведены экспериментальные исследования реакции гидролиза рапсового масла, осуществленного в температурном диапазоне 573-653 К, при давлении 30 МПа, продолжительностью 15-40 мин., при объемных соотношениях вода - рапсовое масло от 1:1 до 2:1.

Проведенные исследования показали эффективность проведения реакции гидролиза рапсового масла в субкритических флюидных условиях реакционной смеси. На установке периодического действия возможно получение олеиновой кислоты при температурах опытов, не превышающих 623 К. Результаты исследований показали наибольший выход олеиновой кислоты 94,9 % ( $T=573\text{K}$ ,  $P=30\text{ МПа}$ ,  $\tau=30\text{ мин}$ ) при соотношениях «вода : масло» 2:1. Осуществление реакции гидролиза при  $T=573\text{K}$  представляется экономически более выгодным.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prasad Mylapilli, S. V. Sub and supercritical water oxidation of pharmaceutical wastewater / S. V. Prasad Mylapilli, N. Sivamohan // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2019 – V. 7 - №3. P. 1-9.
2. Гумеров, Ф. М. Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность / Ф. М. Гумеров. – Казань: Издательство Академии наук РТ, 2019. - 440 с.
3. Mazanov, S.V. Continuous production of biodiesel from rapeseed oil by ultrasonic assist transesterification in supercritical ethanol / S.V. Mazanov, A.R. Gabitova, R.A. Usmanov, F.M. Gumerov, S. Labidi // Journal of Supercritical Fluids. – 2016 - V.118. P. 107–118.

#### УСТАНОВЛЕНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ ТОЛФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ В СКСО<sub>2</sub> В ПРИСУТСТВИИ ИМПРЕГНИРОВАННОГО АЭРОГЕЛЯ

*К.В. Белов, А.А. Дышин, М.Г. Киселев, И.А. Ходов*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново*

Использование сверхкритических флюидных технологий (СКФТ) является ключом к решению разнообразных задач в областях медицины и фармацевтики. В работе представлен уникальный подход и последующее исследование конформационных



равновесий молекул толфенамовой кислоты в фазе  $\text{scCO}_2$  в присутствии импрегнированного аэрогеля. Полученные результаты, вероятно, станут надежной основой для разработки новых лекарственных форм на основе аэрогелей с улучшенной биодоступностью и растворимостью.

Определение конформационного состояния малых молекул лекарственных веществ в растворах и флюидах является важной задачей, как с точки зрения создания новых, так и модификации имеющихся форм лекарственных веществ. В последнее время все больший интерес представляют лекарственные формы с пролонгированным действием на основе аэрогелей в качестве носителей. Так в работе Ф. Де Чикко и соавторов [1] показано, что использование доксицилина импрегнированного в аэрогель при помощи СКФТ позволяет значительно продлить высвобождение лекарственного средства (до 48 часов) за счет замедления диффузии. Для понимания механизмов воздействия высвобождаемого лекарственного препарата и потенциальной возможности их корректировки важно иметь информацию о конформационном состоянии импрегнированных молекул.

В данной работе был проведен расчет долей конформеров толфенамовой кислоты (ТК) импрегнированной в аэрогель на основе оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) в среде сверхкритического флюида ( $\text{scCO}_2$ ). Одним из подходов для реализации данной задачи является спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), зарекомендовавшая себя, как наиболее эффективный метод, способный дать информацию о конформационных равновесиях малых молекул в растворах и флюидах [2,3].

Эксперименты ядерного эффекта Оверхаузера (NOESY), используемые для количественной оценки межатомных расстояний и расчета долей конформеров ТК в фазе  $\text{scCO}_2$  реализованы на ЯМР спектрометре фирмы Bruker Avance III 500. Эксперимент проводился в специально разработанной ячейке выполненной из монокристалла сапфира, с использованием системы создания и поддержания высокого давления, включающей: ручной пресс произведенный фирмой "HiP" (High Equipment Equipment Company, США) объемом  $11\text{cm}^3$ , с максимальным рабочим давлением 200 МПа, систему игольчатых вентилях и капилляров производства фирмы "HiP", электронные манометры производства "Gems Sensors & Controls" (США). В ходе эксперимента, сапфировая ампула с импрегнированным аэрогелем заполнялась диоксидом углерода с последующим повышением давления и температуры. По достижении критических параметров состояния (303.9 К и 7.38 МПа)  $\text{CO}_2$  переходил в состояние флюида, тем самым

инициируя высвобождение ТК. На следующем этапе производилась регистрация спектров NOESY с заданными параметрами состояния, что позволило провести количественный анализ конформационного поведения объекта исследования.

Полученные в ходе работы данные позволили установить преобладающую конфигурацию молекул ТК в объеме флюида, что, за счет непрерывного обмена с твердой фазой, соответствует преобладающей конформации ТК в матриксе аэрогеля.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00257).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] F. De Cicco Prilling and supercritical drying: A successful duo to produce core-shell polysaccharide aerogel beads for wound healing / F. De Cicco, P. Russo, E. Reverchon. et.al. // Carbohydrate Polymers, 2016, 147, P. 482-489.
- [2] Khodov I.A. Spatial structure and conformations of hydrazones derived from pyridoxal 5'-phosphate and 2-, 3-pyridinecarbohydrazide in the light of NMR study and quantum chemical calculations / Khodov I.A., Belov K.V., Gamov G.A., et.al. // Journal of Molecular Liquids, 2021, 342, art.no. 117372.
- [3] Belov K.V. Determination of the Spatial Structure of Lidocaine in SC-CO<sub>2</sub> by the 2D NOESY Method / Belov K.V., Dyshin A.A., Kiselev M.G., Khodov I.A., et.al. // Russian Journal of Physical Chemistry B, 2021, 15(8), P. 1303–1309.

#### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА И КРЕМНЕЗЕМА

*М.Е. Белоусова<sup>1</sup>, О.С. Бровко<sup>1</sup>, К.Г. Боголицын<sup>1,2</sup>, И.А. Паламарчук<sup>1</sup>, Н.А. Горшкова<sup>1</sup>,  
А.Д. Ивахнов<sup>1,2</sup>, Н.И. Богданович<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лаверова УрО РАН, г. Архангельск*

*<sup>2</sup>Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск*

Получены органо-минеральные аэрогельные материалы на основе кремнезема и лигносульфоната натрия с применением золь-гель синтеза и сверхкритических флюидных процессов. Изучено влияние мольных соотношений компонентов в смеси на

текстурные характеристики аэрогелей. Показано, что все синтезированные образцы аэрогелей характеризуются развитой мезопористой структурой. Установлено, что при увеличении содержания лигносульфоната натрия в реакционной смеси площадь удельной поверхности аэрогелей повышается от 104 до 280 м<sup>2</sup>/г, а общий объем пор – от 0,25 до 1,37 см<sup>3</sup>/г.

В настоящее время в мире наблюдается значительный интерес к возобновляемым материалам и экологически чистым ресурсам, таким как биополимеры. Одним из наиболее распространенных биополимеров в природе является лигнин, образующийся в качестве побочного продукта в результате химической переработки древесного сырья на гидролизных (гидролизный лигнин) и целлюлозно-бумажных предприятиях (лигносульфонаты, сульфатный лигнин) [1]. Особое место в ряду технических лигнинов занимают лигносульфонаты – вторичные продукты сульфитной делигнификации древесины. Интерес к лигносульфонатам обусловлен их доступностью, низкой стоимостью, значительной поверхностной активностью, растворимостью в воде и наличием в их структуре различных активных функциональных групп (метоксильные, карбоксильные, карбонильные, гидроксильные (алифатические и спиртовые) и сульфогруппы), которые можно модифицировать далее для создания материалов различного практического применения [1, 2].

В научной литературе представлено значительное количество работ, посвященных получению новых органических аэрогельных материалов на основе биополимеров с использованием золь-гель технологий и сверхкритических флюидных процессов [3, 4]. При синтезе аэрогельных композиционных материалов в качестве неорганического компонента широко используют диоксид кремния (кремнезем). Применение кремнезема обусловлено его структурой и свойствами, включая высокую механическую прочность и возможность модификации его поверхности благодаря наличию поверхностных функциональных групп, способных вступать в реакции с различными соединениями [5]. Совмещение биополимеров с минеральными соединениями позволит получить на их основе новые композиционные материалы, обладающие уникальными свойствами, что позволит применять их в различных отраслях промышленности, например, в качестве теплоизоляторов, звукопоглощающих материалов, катализаторов и носителей катализаторов, сорбентов, систем доставки лекарств и т. д.

Поэтому целью настоящей работы является синтез композиционных аэрогелей на основе лигносульфоната натрия и кремнезема, а также оценка их текстурных

характеристик.

В качестве объектов исследования выбраны лигносульфонат натрия (ЛСNa) от модифицированной бисульфитной варки (АО «Соликамскбумпром») и кремнезем ( $\text{SiO}_2$ ) марки ОСЧ для люминофоров с содержанием основного вещества 99,99 % (ТУ 6-09-4947-84).

Синтез аэрогелей – это многостадийный процесс, включающий получение геля с помощью золь-гель метода и его старение, а также промывку геля растворителем и сверхкритическую (СК) сушку, которая является одной из ключевых стадий получения аэрогельных материалов [6]. Поэтому на первом этапе синтеза композиционных аэрогельных материалов были получены гидрогели в результате смешения коллоидного раствора ЛСNa и щелочного золя кремнезема при различных мольных соотношениях ( $Z$ ) и последующим снижением рН системы с 11,5...11,3 до 7,5...8 добавлением концентрированной серной кислоты. Гели созревали в течение 24 часов. Затем водную фазу в структуре гидрогелей заменяли на ацетон, в результате чего получали лиогели. На третьем этапе получения аэрогелей лиогели высушивали в токе  $\text{CO}_2$ , находящегося в СК условиях при температуре 40 °С, давлении 10 МПа, скорости потока – 1 мл  $\text{CO}_2$ /мин (для состояния  $\text{CO}_2$ : 10 МПа и 2 °С) с использованием установки MV-10ASFE (Waters, USA).

Межмолекулярные совместные ассоциативные структуры формируются при мольном соотношении компонентов системы ЛСNa- $\text{SiO}_2$  от 1 до 5, так как при  $Z \leq 1$  гелеобразования не происходит, а при  $Z \geq 5$  гелеобразование обусловлено золь-гель переходом золя диоксида кремния, гель расслаивается и визуалью неоднородный. Поэтому исследование текстурных характеристик проводили для аэрогелей, полученных при мольных соотношениях компонентов  $Z$  от 2 до 4. Определено, что аэрогельные композиционные материалы на основе ЛСNa и  $\text{SiO}_2$  обладают развитой пористой структурой (удельная поверхность материалов составляет 104-280  $\text{m}^2/\text{г}$ ) (таблица), при этом основной вклад в площадь удельной поверхности вносят мезопоры, объем которых составляет 63-96 % от общего объема пор. Установлено, что при увеличении содержания ЛСNa в реакционной смеси площадь удельной поверхности и объем пор всех образцов аэрогелей повышаются.

Табл. – Текстульные характеристики композиционных аэрогельных материалов на основе ЛСNa и SiO<sub>2</sub>

Z, моль/моль	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г		Объем пор, см <sup>3</sup> /г			Средняя ширина пор, нм
	общая	мезо- и макропор	общий	микропор	мезопор	
4	104±3	99±2	0,25±0,01	0,01±0,01	0,24±0,10	9,6±0,5
3	145±4	109±3	0,78±0,04	0,01±0,01	0,49±0,03	21,6±1,1
2	280±7	218±5	1,37±0,07	0,02±0,01	0,88±0,05	19,6±1,0

На рисунке представлены изотермы адсорбции полученных аэрогелей. Форма петли гистерезиса на изотермах адсорбции для всех образцов аэрогелей близка к типу H1 по классификации ИЮПАК и характерна для мезопористых материалов [7].

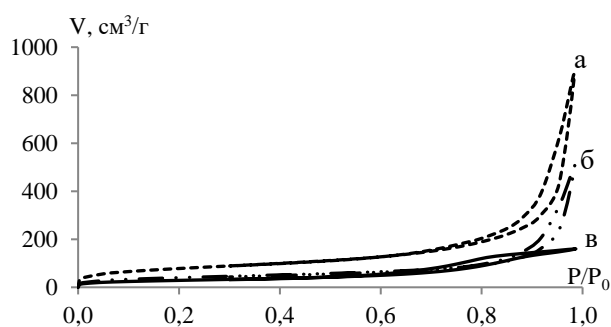


Рис. – Изотермы адсорбции – десорбции азота аэрогелем ЛСNa-SiO<sub>2</sub> состава Z (моль/моль): а – 2, б – 3, в – 4

Таким образом, получены новые композиционные аэрогельные материалы на основе компонентов различной химической природы: кремнезема и лигносульфоната натрия. В зависимости от условий синтеза площадь удельной поверхности аэрогелей составляет 104-280 м<sup>2</sup>/г, общий объем пор варьируется от 0,25 до 1,37 см<sup>3</sup>/г, при этом с увеличением содержания ЛСNa в реакционной смеси при 2 ≤ Z ≤ 4 значение удельной поверхности аэрогелей повышается. Полученные композиционные аэрогели на основе лигносульфоната натрия и кремнезема обладают развитой мезопористой структурой, что позволяет использовать их в качестве катализаторов, сорбентов, звукопоглощающих материалов, теплоизоляторов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Brovko O. Composite aerogel materials based on lignosulfonates and silica: Synthesis, structure, properties / O. Brovko, I. Palamarchuk, N. Bogdanovich, A. Ivakhnov, D. Chukhchin, M. Belousova, M. Arkhilin, N. Gorshkova // Materials Chemistry and Physics. – 2021. – Vol. 269. – № article 124768.
- 2 Бровко О.С. Получение аэрогельных композиционных материалов на основе лигносульфонатов и кремнезема / О.С. Бровко, К.Г. Боголицын, И.А. Паламарчук, Н.А. Горшкова, Н.И. Богданович, А.Д. Ивахнов, М.Е. Белоусова // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2021. – Т. 16, № 3. – С. 25-32.
- 3 Вальчук Н.А. Получение материалов аэрогелевого типа на основе интерполимерного

комплекса альгинат-хитозан с использованием сверхкритических флюидов / Н.А. Вальчук, О.С. Бровко, И.А. Паламарчук, Т.А. Бойцова, К.Г. Боголицын, А.Д. Ивахнов, Д.Г. Чухчин, Н.И. Богданович // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2018. – Т. 13, № 3. – С. 83-89.

4 Горшкова Н. А. Формирование надмолекулярной структуры композиционного аэрогеля на основе альгината натрия и хитозана / Н. А. Горшкова, О. С. Бровко, И. А. Паламарчук, А. Д. Ивахнов, К. Г. Боголицын, Н. И. Богданович, Д. Г. Чухчин // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2020. – Т. 15, № 3. – С. 11-20.

5 Klapiszewski L. Physicochemical and electrokinetic properties of silica/lignin biocomposites / L. Klapiszewski, M. Nowacka, G. Milczarek, T. Jesionowski // Carbohydrate Polymers. – 2013. – Vol. 94. – P. 345-355.

6 Лермонтов С. А. Управление гидрофобностью/гидрофильностью аэрогелей на основе SiO<sub>2</sub>: роль сверхкритического растворителя / С. А. Лермонтов, А. Н. Малкова, Н. А. Сипягина, А. Е. Баранчиков, Д. И. Петухов, В. К. Иванов // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60, № 10. – С. 1283-1286.

7 Sing K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity / K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska // Pure and Applied Chemistry. – 1985. – Vol. 57. – P. 603-619.

## **ТРАНСФОРМАЦИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА В ВОДНОЙ СРЕДЕ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ ИОНОВ Fe<sup>3+</sup>**

*Н.А. Боброва<sup>1,2</sup>, И.И. Мишанин<sup>2</sup>, А.Е. Коклин<sup>2</sup>, В.И. Богдан<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

*<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*

Лигнин (от лат. lignum — дерево, древесина) – сложный ароматический гетерополимер растительного происхождения. В последние годы лигнин, как один из самых распространенных и перспективных биополимеров, рассматривается как альтернатива традиционной нефти для получения биотоплива и различных ценных химических материалов, в том числе и для создания нового класса биомедицинских препаратов полифункционального назначения. Цель настоящей работы – исследование превращения гидролизного лигнина в суб- и сверхкритической воде при добавлении ионов Fe<sup>3+</sup>.

Растворение водной суспензии лигнина гидролизного (15 г в 350 мл воды

препарата энтеросорбент «Полифепан») проводили в стальном автоклаве Parr 5500 (опрессовывание: в атмосфере Ar при давлении 40 атм и комнатной температуре; процесс: 250 °С, 150 атм, 600 об/мин в течение 4 часов). К свежеприготовленному водорастворимого лигнина (Lg) добавляли навеску кристаллогидрата  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Концентрация ионов железа в растворе составляла 70 мг/л. Далее осуществляли эксперимент в трубчатом реакторе проточного типа (нержавеющая сталь марки 316) в температурном диапазоне 150-800 °С, при давлении 100 атм и скорости подачи водного раствора 0.5 мл/мин. Продукты превращения анализировали методами газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, ВЭЖХ.

Показана трансформация лигнинов с образованием производных бензола и углеродсодержащих продуктов в газовой фазе, а также значительное количество водорода и углекислого газа. Добавление ионов  $\text{Fe}^{3+}$  приводит к существенному увеличению выхода мономерных продуктов с 5% до 25% (табл.1). Основными фрагментами деполимеризации являются фенол и гваякол. Газовая фаза осталась без изменений, выход газообразных углеродсодержащих продуктов (по углероду) составил 27%. Повышение температуры до 800°С приводит к увеличению процесса конденсации ароматических фрагментов лигнина в углерод. Одновременно с этим усиливается газификация лигнина до 30%.

Табл. 1. Концентрации продуктов в водных растворах лигнина (Lg) без добавления и с добавлением  $\text{Fe}^{3+}$ , в сравнении с составом образца до термообработки

Продукт	Lg	Lg 660°C	Lg + $\text{Fe}^{3+}$ 660°C	Lg 800°C	Lg + $\text{Fe}^{3+}$ 800°C
	С, мг/л	С, мг/л	С, мг/л	С, мг/л	С, мг/л
Фенол	-	119	372	3	11
Пропинилбензол	-	6	20	5	12
п-метилфенол	-	9	35	-	-
Ацетофенон	-	3	9	-	-
Гваякол	46	69	233	3	4
2-пропил-циклопентен-1-ол-5-он	6	-	-	-	-
Диметилфенол	-	6	35	-	-
Нафталин	-	9	40	-	-
2-метокси-4-метил-фенол	4	3	9	47	50
2-метокси-4-этил-фенол	5	-	-	-	-
1-метилнафталин	-	2	12	-	7
2-метокси-4-пропил-фенол	3	-	-	-	6
2-этилнафталин	-	-	-	-	6
Ванилин	9	-	-	-	-
2-метокси-4-(1-пропенил)-фенол	3	2	16	-	7
1-(4-гидрокси-3-метокси-фенил)-этанон	6	-	130	-	1
Кониферилловый спирт	9	3	36	-	2
Сумма	89	231	947	58	106
Масс % от исходного раствора	2	5	25	3	3

## СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБРАБОТКИ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ В ВОДНЫХ ФЛЮИДАХ

*П.Р. Васютин<sup>1</sup>, Е.А. Лагунова<sup>1</sup>, М.Ю. Синев<sup>1</sup>, Ю.Д. Ивакин<sup>2</sup>, Ю.А. Гордиенко<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва.

<sup>2</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва.



Исследовано образование сложных оксидных систем, содержащих щелочноземельные (ЩЗЭ) и редкоземельные (РЗЭ) элементы, а также оксиды алюминия и титана при использовании различных методов обработки предшественников. Показана возможность варьирования химического и фазового состава, а также морфологии компонентов на оксидном носителе. Определены условия получения систем с различным распределением нанесенного компонента внутри гранул носителя. Установлено различие механизмов процессов формирования компонентного состава композитов при обработке водным флюидом (ВФ) и при высокотемпературной обработке. Выявлена роль добавки гидрата аммиака к ВФ при синтезе смешанных оксидов с использованием нитратов металлов IIa группы в качестве предшественников.

Каталитические процессы составляют основу технологий производства большинства продуктов в химической и родственных её отраслях промышленности. Ключевым этапом при создании таких технологий является разработка эффективных катализаторов, которые, как правило, являются композиционными материалами и в состав которых входят компоненты различной химической природы, сложно взаимодействующие между собой. Основными факторами для достижения высоких показателей активности, селективности и стабильности, а также необходимых механических характеристик являются определенный химический и фазовый состав композита, его морфология, размеры частиц компонентов, их структура и взаимное расположение.

Для России, с ее крупнейшими запасами углеводородов, актуальной является задача вовлечение этих ресурсов в процессы получения ценных химических продуктов. В частности, процессы получения олефинов прямой переработкой лёгких алканов (ЛИА – метана и этана) являются привлекательными с точки зрения повышения эффективности использования углеводородного сырья.

Целью данного исследования является получение эффективных катализаторов окислительных процессов конденсации метана и дегидрирования этана на основе сложных оксидных систем, содержащих оксиды (ЩЗЭ) и (РЗЭ), а также оксиды алюминия и титана. В частности, решалась задача изучения возможности формирования композитов заданного химического состава и структуры при обработке соединений-предшественников в среде водных флюидов (ВФ) и выявления закономерностей влияния условий (параметров состояния, состава флюида) на протекание процессов химического синтеза, фазообразования и структурообразования под действие ВФ.

Вода является наиболее распространенным, дешевым и экологически безопасным растворителем. При приближении к критической температуре и выше неё при достаточно высокой плотности ( $> 0,1 \text{ г/см}^3$ ) вода приобретает необычные физико-химические свойства, в частности – способность смешиваться с неполярными веществами и проявлять необычную реакционную способность. Важной группой процессов, протекающих в высокотемпературных ВФ, является синтез и модифицирование сложных оксидов, которые основаны на образовании гидратированных систем, характеризующихся высокой подвижностью элементов структуры. Важными преимуществами получения и модифицирования оксидных систем под действием ВФ по сравнению с традиционным термическим синтезом являются возможность проведения процесса при более низкой температуре и наличие большего числа регулируемых параметров (температура, плотность ВФ, состав предшественников, введение различных добавок). Это позволяет направлять синтез в сторону образования определённых соединений и фаз, термический синтез которых невозможен, что имеет особое значение при получении гетерогенных катализаторов.

На примере системы  $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$  продемонстрирована возможность целенаправленного получения оксида лантана на поверхности оксида алюминия с использованием предварительной обработки в ВФ, чего не удавалось добиться при использовании высокотемпературной обработке на воздухе. Показано, что образование тех или иных фаз ( $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{La}_{10}\text{Al}_4\text{O}_{21}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) при высокотемпературной обработке (далее – Т-синтез) предшественников систем  $\text{La}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  является неконтролируемым и зависит от исходной морфологии носителя.

При обработке в среде ВФ предшественников систем  $\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (нитрат лантана, оксиды алюминия различной структуры и морфологии) варьирование условий процесса позволяет направлять его в сторону образования различных соединений и фаз.

Установлено, что процессы в системах  $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$  протекают по различным механизмам при Т-синтезе и в среде ВФ и приводят к образованию различных соединений. При Т-синтезе, образование  $\text{LaAlO}_3$  реализуется по механизму диффузионного переноса ионов одного из участников твердофазной реакции в кристаллиты другого, о чём свидетельствуют данные сканирующей электронной микроскопии с элементным рентгеновским энергодисперсионным анализом (СЭМ/EDX): морфологии частиц продукта и исходных оксидов совпадают.

При обработке в среде ВФ в качестве первичного продукта разложения нитрата лантана методом рентгенофазового анализа (РФА) фиксируется  $\text{La}_2\text{O}_3$ , который в дальнейшем гидратируется с образованием гидроксида и окси-гидроксида ( $\text{LaOOH}$ ).

Взаимодействие  $\text{La}(\text{OH})_3$ , с гидратированными формами оксида алюминия, например  $\text{AlO}(\text{OH})$  (бёмит), приводит к образованию алюмината  $\text{LaAlO}_3$ . При использовании в качестве носителя пористого корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) именно его гидратация является лимитирующей стадией при образовании алюмината  $\text{LaAlO}_3$ . Протекание процессов по различным механизмам при Т-синтезе и в среде ВФ и возможность тонко регулировать протекание процесса во втором случае позволяют получать различные соединения, нанесённые на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{La}_2\text{O}_3$ , алюминаты различного состава), обладающие различными каталитическими свойствами. Это позволяет варьировать морфологию и структуру композитов при сочетании обоих методов воздействия, а также управляемо менять каталитические свойства при одинаковом брутто-составе.

Рассмотрена возможность селективного синтеза титанатов различного химического и фазового состава, нанесённых на оксид алюминия оптимизированной морфологии. Установлено, что с использованием обработки в ВФ в сочетании с Т-синтезом возможно селективное получение титанатов ЦЗЭ в системах с избытком оксида алюминия, имеющего высокую реакционную способность в отношении образования соответствующих алюминатов ЦЗЭ. Высокая реакционная способность гидратированного оксида титана в отношении образования титанатов ЦЗЭ в условиях обработки в среде водного флюида при температурах  $\leq 400^\circ\text{C}$  позволяет проводить их синтез внутри сферических гранул пористого  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Определены условия синтеза, в которых возможно регулирование распределения нанесенной фазы по глубине гранулы носителя, что открывает перспективы направленного синтеза систем с заданными каталитическими свойствами.

Показано, что химический состав и структуру двойных систем "оксид ЦЗЭ –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ " можно варьировать сочетанием обработки в ВФ при различных режимах и термического нагрева. В зависимости от количества нанесённого компонента, условий обработки, а также использования различных добавок, не изменяющих состав конечного композита, воздействие ВФ приводит либо к изменению только носителя – образованию различных оксидных и гидроксидных форм от  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (бёмита) до  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунда), либо к синтезу алюминатов ЦЗЭ различного состава.

Выявлен механизм воздействия добавки аммиака к ВФ при синтезе алюминатов  $\text{MAl}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) из гидроксида алюминия и соответствующего нитрата. Установлено, что первой стадией взаимодействия является щелочной гидролиз – вытеснение из соли иона металла с образованием нитрата аммония. Восстановление нитрат-ионов является вторичным, хотя и весьма важным процессом, делающим процесс разложения нитрата необратимым.

Таким образом, выявленные в ходе данной работы закономерности открывают новые возможности направленного синтеза сложных оксидов, обладающих каталитическими свойствами в отношении высокотемпературного селективного окисления лёгких алканов.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант № 18-29-06055.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИМЕТИЛГИДРАЗИДА МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ, 1,1- И 1,3-ДИМЕТИЛМОЧЕВИН В ПОЧВЕ МЕТОДОМ СФХ-МС/МС**

*С.А. Вахрамеев, Д.В. Овчинников, Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков*

*Лаборатория экоаналитических исследований, ЦКП НО “Арктика”, САФУ имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск*

Разработан экспрессный и высокочувствительный подход к определению диметилгидразида муравьиной кислоты, 1,1- и 1,3-диметилмочевин, в основе которого лежит сочетание СФХ-разделения на полярном 2-этилпиридиновом сорбенте в режиме изократического элюирования и tandemного масс-спектрометрического детектирования в режиме мониторинга заданных реакций с химической ионизацией при атмосферном давлении. Пределы количественного определения находятся в диапазоне 1.20–10.3 мкг/л. Представленный подход успешно апробирован на реальных объектах (экстракты почв).

Диметилгидразид муравьиной кислоты (ДМГМК) – один из основных продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина (НДМГ), компонента ракетного топлива [1]. Для мониторинга продуктов трансформации НДМГ в объектах окружающей среды используют газовую хромато-масс-спектрометрию (ГХ-МС) и высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) в сочетании с масс-спектрометрическим или амперометрическим детектированием [2-4]. Данные подходы позволяют осуществлять одновременное определение до нескольких десятков соединений, но не лишены минусов. Недостатком ГХ-МС является высокая продолжительность анализа, а проблема ВЭЖХ – использование в качестве элюента

буферных растворов высокой концентрации и необходимость контроля рН.

Изомеры ДМГМК – 1,1- и 1,3-диметилмочевины, также образуются в ходе трансформации НДМГ [5]. Ввиду схожего строения они могут вносить погрешность в определение ДМГМК, однако, работ, посвященных совместному определению ДМГМК и диметилмочевин к настоящему времени нет.

Цель данного исследования – разработка подхода к одновременному определению ДМГМК и его изомеров – 1,1- и 1,3-диметилмочевин с использованием метода сверхкритической флюидной хроматографии – тандемной масс-спектрометрии (СФХ-МС/МС).

В качестве целевых аналитов использовались диметилгидразид муравьиной кислоты (ДМГМК), 1,1-диметилмочевина (1,1-ДММ) и 1,3-диметилмочевина (1,3-ДММ). Эксперименты осуществлялись с использованием хромато-масс-спектрометрической системы, состоящей из СКФ-хроматографа Acquity UPC<sup>2</sup> (Waters, США), насоса для введения дополнительного соразтворителя (Thermo, США) и гибридного тройного квадрупольного масс-анализатора 3200 QTrap (ABSciex, Канада).

Масс-спектрометрическое детектирование осуществлялось в положительном режиме с использованием химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД), были подобраны параметры источника, обеспечивающие наибольшую эффективность генерации ионов: сила тока 4 мкА, температура 300°C, давление газа-завесы, газораспылителя и газа-осушителя: 20, 50 и 30 psi соответственно. Для повышения чувствительности и селективности использовался режим мониторинга заданных реакций (МЗР), для каждого соединения были оптимизированы условия ионного перехода – потенциал декластеризации и энергия соударений.

В ходе работы были изучены удерживание аналитов на неподвижных фазах различной природы в условиях СФХ и влияние на разделение свойств флюида (состав подвижной фазы, обратное давление, температура). Установлены оптимальные условия: неподвижная фаза – ВЕН 2-EP (силикагель с привитыми 2-этилпиридиновыми группами), скорость потока – 1.30 мл/мин, доля метанола в подвижной фазе – 10% об., температура – 55°C, обратное давление – 130 бар, скорость подачи домывающего соразтворителя (метанол) – 0.1 мл/мин. Разработанный подход позволяет добиться разделения в изократическом режиме за 2 минуты (рисунок 1).

Изучение градуировочных растворов в указанных в таблице 1 диапазонах концентрации показало соблюдение линейности зависимостей площади пика от концентрации, описываемых уравнением вида "y = a·x" с коэффициентом корреляции (R<sup>2</sup>) более 0.999 для всех компонентов. Пределы обнаружения (ПО) и пределы

количественного определения (ПКО) рассчитаны на основе  $3\sigma$  и  $10\sigma$  критериев соответственно.

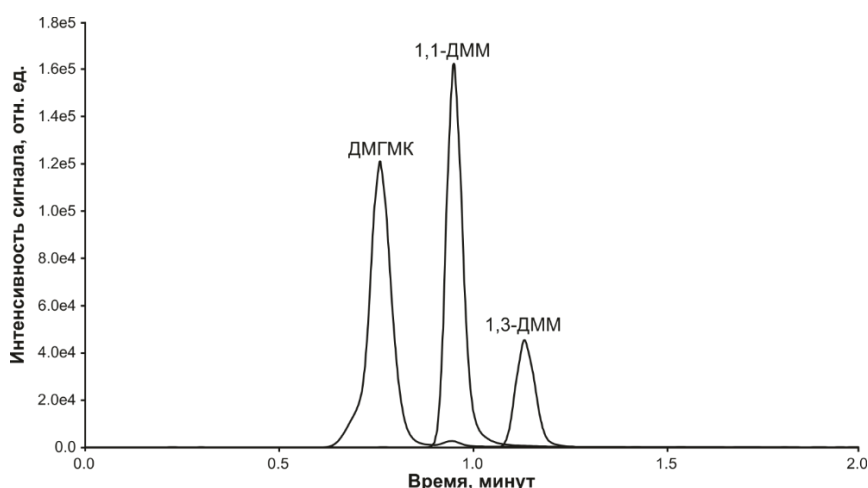


Рисунок 1. Хроматограмма смеси стандартов, полученная на неподвижной фазе ВЕН 2-ЕР в оптимальных условиях.

Таблица 1. Калибровочные параметры, пределы обнаружения (ПО) и количественного определения (ПКО) для ДМГМК и ДММ.

Соединение	Ионный переход	$a$	$R$	Линейный диапазон концентраций, мкг/л	ПО, мкг/л	ПКО, мкг/л
ДМГМК	89.1 → 45.1	170.8	0.99985	12.5 - 6250	3.08	10.3
1,1-ДММ	89.1 → 72.1	1160.4	0.99952	2.00 - 1000	0.36	1.20
1,3-ДММ	89.1 → 58.1	359.6	0.99953	2.00 - 1000	0.49	1.65

В качестве реальных объектов использовались песчаная почва, отобранная в месте падения ракеты Протон в 2013 году (космодром Байконур) и торфяная почва, отобранная в районе падения ракетносителей Койда. Извлечение целевых аналитов проводилось с использованием системы ускоренной экстракции растворителями ASE-350 (Dionex, США) в соответствии с ранее разработанным подходом [3]. Полученные результаты представлены в таблице 2, хроматограммы представлены на рисунке 2. Оценка правильности разработанного подхода осуществлялась путём метода «введено-найдено», в качестве матрицы была выбрана торфяная почва, погрешность определения не превышает 30%.

Таблица 2. Результаты анализа экстрактов почв, загрязненных ракетным топливом.

Объект	Содержание, мг/кг		
	ДМГМК	1,1-ДММ	1,3-ДММ
Торфяная почва	4.11 ± 0.41	0.97 ± 0.10	н.о.
Песчаная почва	185 ± 19	97.9 ± 9.8	1.18 ± 0.13

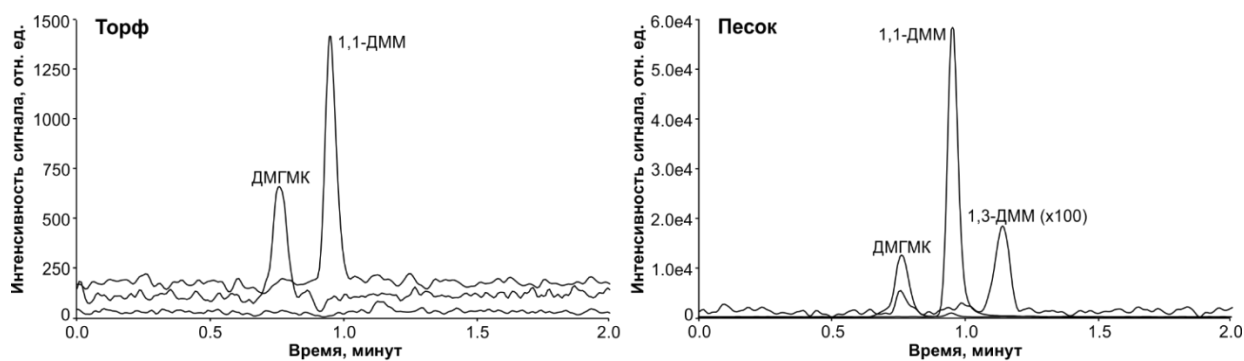


Рисунок 2. Хроматограммы реальных объектов – экстрактов почв.

Таким образом, использование сверхкритической флюидной хроматографии в комбинации с тандемным масс-спектрометрическим определением обеспечивает быстрое, точное и высокочувствительное определение диметилгидразида муравьиной кислоты и его структурных изомеров – 1,1- и 1,3-диметилмочевин.

Научно-исследовательская работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (проект госзадания № 0793-2020-0007) с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smolenkov, A.D. 1-Formyl-2,2-dimethylhydrazine as a new decomposition product of 1,1-dimethylhydrazine / A.D. Smolenkov, I.A. Rodin, A.V. Shpak, O.A. Shpigun // *Int J Environ Anal Chem.* – 2007. – Vol. 87. – N. 5. – P. 351–359.
2. Popov, M.S. Gas Chromatography–Mass Spectrometry Quantification of 1,1-Dimethylhydrazine Transformation Products in Aqueous Solutions: Accelerated Water Sample Preparation / M.S. Popov, N.V. Ul'yanovskii, D.S. Kosyakov // *Molecules.* – 2021. – Vol. 26. – Article 5743.
3. Kosyakov, D.S. Rapid determination of 1,1-dimethylhydrazine transformation products in soil by accelerated solvent extraction coupled with gas chromatography–tandem mass spectrometry / D.S. Kosyakov, N.V. Ul'yanovskii, S.A. Pokryshkin, D.E. Lakhmanov, O.A. Shpigun // *Int J Environ Anal Chem.* – 2015. – Vol. 95. – N. 14. – P. 1321–1337.
4. Ul'yanovskii, N.V. Determination of 1,1-Dimethylhydrazine and its Transformation Products in Soil by Zwitterionic Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry / N.V. Ul'yanovskii, D.S. Kosyakov, I.I. Pikovskoi, I.S. Shavrina, O.A. Shpigun // *Chromatographia.* – 2018. – Vol. 81. – P. 891–900.
5. Ul'yanovskii, N.V. Characterisation of oxidation products of 1,1-dimethylhydrazine by high-resolution orbitrap mass spectrometry / Ul'yanovskii, N.V., Kosyakov, D.S., Pikovskoi, I.I., Khabarov, Yu.G. // *Chemosphere.* – 2017. – Vol. 174. – P. 66–75.

# ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ СМЕСЕЙ РАСТВОРИТЕЛЬ – CO<sub>2</sub> НА РАЗМЕР И МОРФОЛОГИЮ ЧАСТИЦ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АНТИСОЛЬВЕНТНОГО ОСАЖДЕНИЯ

*А.М. Воробей<sup>1</sup>, М.О. Костенко<sup>1</sup>, О.О. Паренаго<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва*

*<sup>2</sup>Химический факультет Московского государственного университета им.*

*М.В. Ломоносова, г. Москва*

В работе получены кривые зависимости вязкости смесей CO<sub>2</sub> - растворитель от мольной доли различных органических растворителей (метанол, изопропанол, ацетон, этилацетат, хлороформ и др.) при температуре 40 °С и давлении 150 бар. На примере гидрохлорида левофлоксацина, а также некоторых дикарбоновых кислот продемонстрирована корреляция морфологии и размера осаждаемых методом сверхкритического антисольвентного осаждения частиц с измеренными значениями вязкости смесей CO<sub>2</sub>-растворитель.

Сверхкритическое антисольвентное осаждение (SAS – Supercritical AntiSolvent precipitation) является одним из перспективных методов создания микро-, субмикро- и наночастиц. Многообразие параметров метода SAS потенциально даёт возможность направленно получать частицы с заданным набором разнообразных характеристик, таких как морфология, степень кристалличности и распределение по размеру. С другой стороны, большое количество параметров метода SAS и их взаимосвязанность обуславливают сложность процесса и слабую предсказуемость конечного результата. Характеристики частиц, получаемых методом SAS, напрямую задаются локальной степенью пересыщения при смешении раствора микронизируемого вещества и антирастворителя. Одним из наиболее важных параметров, определяющих пересыщение в ходе процесса, является вязкость смесей растворитель – CO<sub>2</sub>, что делает актуальным задачу измерения вязкости таких смесей в широком диапазоне соотношений двух компонентов.

Измерение вязкости смесей CO<sub>2</sub>-растворитель возможно проводить различными типами вискозиметров, однако стоимость приборов, позволяющих работать в



необходимых условиях высока. В работе для получения искомых значений вязкости смесей использовали альтернативный подход, который позволяет применить имеющийся в наличии в лаборатории сверхкритический флюидный хроматограф для решения этой задачи. В основе подхода лежит расчёт вязкости через одну из форм закона Дарси. Он позволяет представить вязкость флюида, протекающего через пористую среду, как функцию от градиента давления вдоль направления потока. Эксперимент проводили на установке, собранной на основе сверхкритического флюидного хроматографа Waters Acquity UPC<sup>2</sup>, модифицированного прецизионным расходомером, вспомогательными датчиками давления и жидкостным термостатом, что позволяло тщательно контролировать параметры эксперимента. В результате обработки опытов были получены кривые зависимости вязкости изучаемых смесей от мольной доли органических растворителей (метанол, изопропанол, ацетон, этилацетат, хлороформ и др.) при температуре 40 °С и среднем давлении в колонке 150 бар. Во второй части работы на примере гидрохлорида левофлоксацина, а также некоторых дикарбоновых кислот показана корреляция морфологии и размера осаждаемых методом SAS частиц с измеренными значениями вязкости смесей CO<sub>2</sub>-растворитель. Полученные данные также могут быть использованы для качественного предсказания характеристик частиц, осаждаемых методом SAS с использованием различных растворителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-23-00566. Исследования по сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазовому анализу выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

## **СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ДЕЦЕЛЛЮЛЯРИЗАЦИЯ РАЗЛИЧНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ ТКАНЕЙ ДЛЯ ИМПЛАНТАЛОГИИ**

*М.В. Гурин, А.А. Венедиктов*

*ООО «Кардиоплант», г. Пенза, 440004*

Исследована способность сверхкритического диоксида углерода в комплексе с обработкой низкоконцентрированными ионогенными и неионогенными поверхностно

активными веществами такими 0,1% раствор додецил сульфата (СДС) достигают полной децеллюляризации таких биологических тканей как говяжье сухожилие медиального разгибателя большого пальца и стенки передней камеры плавательного пузыря карповых рыб (белого толстолобика) с последующим их использованием в качестве имплантов. А именно протеза крестообразной связки из сухожилия и стенки сосудов из стенки плавательного пузыря. Гистологическая и физико-механическая оценка полученного в результате применения данной методики материала, которая подтвердила отсутствие клеточных элементов и сохранение прочностных свойств.

### **Введение**

Развитие тканевой инженерии основано на использовании внеклеточного матрикса как конструкта, к которому мигрируют и прикрепляются клетки для пролиферации, дифференцировки и продолжительного функционирования. Получение матрикса – одна из важнейших задач, поскольку он должен быть неиммуногенным, иметь оптимальные механические свойства, содержать молекулы клеточной адгезии и факторы роста и деградировать в прогнозируемое время. Внеклеточный (бесклеточный) матрикс (ВКМ) – биологическая трехмерная конструкция, обладающая свойствами сохранять свою пространственную организацию и обеспечивающая транспорт клеток и различных биологических молекул. Одним из вариантов создания неиммуногенной, безопасной и эффективной конструкции на основе ВКМ является процесс децеллюляризации, заключающийся в удалении клеточных компонентов из соответствующих тканей [1]. Децеллюляризация выполняется с использованием различных методов, включая физические, химические и ферментативные методы обработки. Обработка моющими поверхностно активными средствами на водной основе, такими как додецил натрия сульфат (СДС) является наиболее распространенным. Детергенты лизируют клеточные и ядерные мембраны, которые могут привести к полному удалению клеток, а также денатурировать белки и могут разрушать гликозаминогликаны (ГАГ), факторы роста, и ультраструктура ЭЦМ. Однако длительное воздействие поверхностно активными веществами может оказать негативное влияние на структуру ткани, особенно это важно в тех случаях, когда от ткани требуются высокие прочностные характеристики, а так же после обработки такими веществами имеет риск отложения токсических остатков, губительно влияющих на клеточную активность после имплантации и требуется длительная отмывка. Требуются новые методы для децеллюляризации ткани с более коротким временем обработки агрессивными химическими веществами и их

концентрацией. Один из таких методов, заслуживающих рассмотрения - это использование сверхкритического флюида диоксида углерода (СКФ-СО<sub>2</sub>) в комплексе с традиционными видами обработки поверхностно активными веществами, прежде всего такими как СДС и Tween-80 низких концентраций (0,1%) с сокращенным временем экспозиции [2,3].

Представлена децеллюляризация двух видов тканей, которые имеют большой потенциал использования в трансплантологии и реконструктивной медицине и имеющих сильное отличие в происхождении. Это стенка плавательного пузыря карповых рыб для использования в качестве заплаток сосудистых стенок и биологических протезов искусственных клапанов сердца [4,5] и говяжье сухожилие, а именно сухожилие медиального разгибателя большого пальца, для производства протеза крестообразной связки [6]

### **Материалы и методы**

Сухожилия в количестве 10 шт вырезали и механически обрабатывали, нарезали на равные отрезки. Далее материал выдерживали в 7% растворе NaCl 72 часа, промывали от соли, потом помещали в реактор СКФ– СО<sub>2</sub> и обрабатывали при P= 250-350 атм., T = 35°-45°С, из расчета 100 г жидкого СО<sub>2</sub> на 1 г материала, по окончании обработки резко сбрасывается давление, материал извлекали, расправляли по направлению волокон и помещали в раствор СДС 0,1% на 48 часов, промывали дистиллированной водой 10 мин.

Плавательные пузыри в количестве 10 шт извлекали, вырезали равномерные по толщине и структуре окружности из передней стенки диаметром 60-80 мм. Далее материал выдерживали в 7% растворе NaCl 72 часа, потом помещали в реактор установки СКФ-СО<sub>2</sub> и обрабатывали при P= 180 атм., T= 35°-45°С, 1 час, по окончании обработки резко сбрасывается давление, материал извлекали и помещали в раствор СДС 0,1% на 48 часов, промывали дистиллированной водой.

Далее от каждого сухожилия брали участок длиной 1 см с края и с середины, а от пузырей так же с края и с середины вырезали кусочек 1\*1 см до обработки и после и производили гистологическое исследование на наличие клеточных элементов. Образцы тканей фиксировали в нейтральном 7%-м формалине, проводили через батарею спиртов возрастающей концентрации и заливали в парафин. Парафиновые срезы толщиной 5-7 мкм окрашивали: гематоксилином – эозином, делали снимки.

### **Результаты**

Снимки гистологического исследования представлены на рисунках ниже

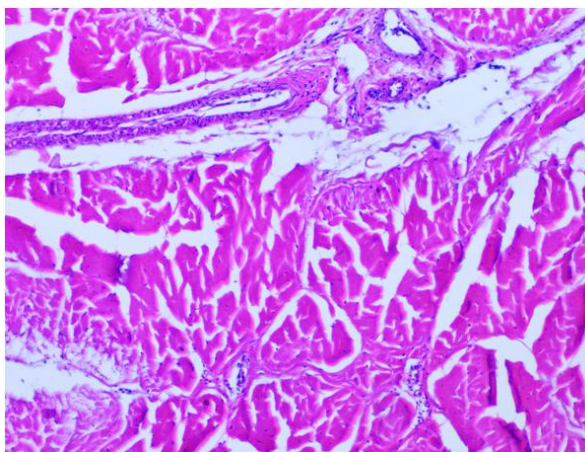


Рис 1. сухожилия до обработки

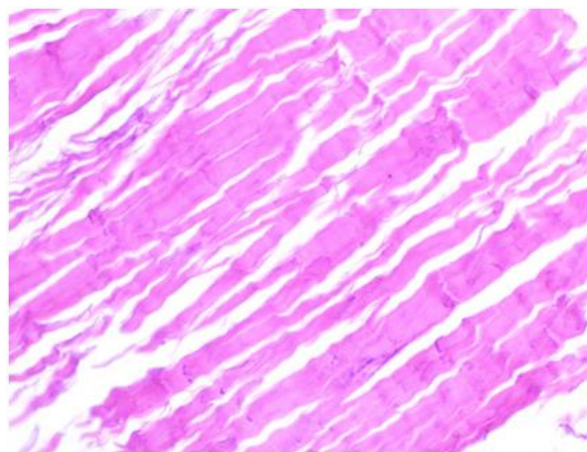


Рис 2. сухожилие после обработки

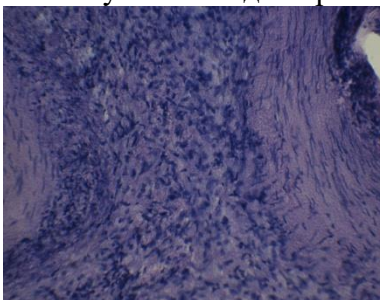


Рис. 3 пузырь до обработки

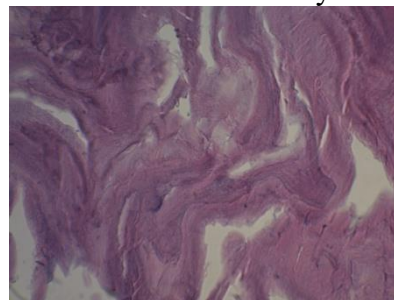


Рис.4 пузырь после СКФ-СО<sub>2</sub>

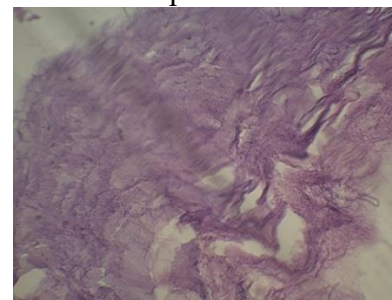


Рис.5 пузырь после СДС (финиш)

### Выводы

Использованный подход с применением гибридной технологии химической и СКФ-СО<sub>2</sub> обработки позволяет практически полностью извлекать клетки из биологических тканей, разных по природе происхождения для получения бесклеточного матрикса с целью ее дальнейшего применения в качестве имплантируемых изделий для реконструктивной хирургии.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калюжная Л.И, Чернов В.Е., Фрумкина А.С., Чеботарев С.В., Земляной Д.А., Товпеко Д.В., Косулин А.В. Изготовление тканеинженерного бесклеточного матрикса пуповины человека/. Вестник российской военно-медицинской академии. Экспериментальные исследования .2020. Т. 22. №1.С.124-130.
2. Susanne Pauline Roth, Sina Marie Glauche, Amelie Plenge, Ina Erbe, Sandra Heller & Janina Burk. Automated freeze-thaw cycles for decellularization of tendon tissue - a pilot study// BMC Biotechnology. 2017 V.17. №13
3. Matthews, M.A., Shazly, T., Casali, D.M. & Handleton, R.M. (2018). A Novel Supercritical CO<sub>2</sub>-based Decellularization Method for Maintaining Scaffold Hydration and Mechanical Properties//The Journal of Supercritical Fluids, 131, 72-81.
4. Binhan Li, Huimin Jing, Zhiting Sun, Xiaoxiao Wang, Deling Kong, Jing Liu, Xigang Leng, Zhihong Wang. Comprehensive analyses and prioritization of various swim bladder-derived extracellular matrix in the application of heart valve prosthesis// Smart Materials in Medicine. 2021. № 2. С. 209–218.
5. Hualong Bai, Peng Sun, Haoliang Wu, Shunbo Wei, Boao Xie, Wang Wang, Yachen Hou,

Jing'an Li, Alan Dardik, Zhuo Li Small. The application of tissue-engineered fish swim bladder vascular graft// COMMUNICATIONS BIOLOGY. 2021.№ 4. С 1153.  
6. Pedroso D, Eli M. Xenograft soft tissue implants and methods of making and using. Patent RU 2665366.

## **КОНВЕРСИЯ БИО-НЕФТИ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ, В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ**

*А.А. Дмитриева<sup>1</sup>, А.А. Степачёва<sup>2</sup>, В.Г. Матвеева<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», Региональный  
технологический центр, г. Тверь*

*<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», кафедра  
биотехнологии, химии и стандартизации, г. Тверь*

В данной работе представлены результаты исследования каскадной переработки лигноцеллюлозной биомассы, включающей пиролиз и последующее деоксигенирование био-нефти с использованием сверхкритического растворителя (пропанола-2). Использование сверхкритического пропанола-2 позволяет удалить более 85 % кислорода из «сырой» био-нефти в течение 3 часов.

Превращение лигноцеллюлозного сырья в транспортное топливо привлекает большое внимание. Одним из наиболее приемлемых подходов, применяемых в этих целях, является процесс пиролиза (в том числе быстрого пиролиза), позволяющий получать жидкую фракцию продуктов – так называемую био-нефть. Био-нефть, как правило, представляет собой смесь фенольных олигомеров, полученных при деструкции лигнина [1–4]. Производство жидкого топлива и химикатов, а также выработка тепла и энергии являются основными направлениями использования био-нефти. Высокая кислотность, низкая теплотворная способность, высокая вязкость, плохая стабильность при хранении и т.д. делают продукт пиролиза лигноцеллюлозы неприменимыми для прямого использования в качестве топлива, главным образом из-за большого количества кислородсодержащих соединений [5, 6].

Повышение качества био-нефти признано основной задачей для производства конкурентоспособных альтернатив нефтяному топливу, а также сырья для химической промышленности [7]. Интенсивные исследования в этой области привели к разработке

нескольких технологий, включая эмульгирование, паровой риформинг, гидроочистку (гидродеоксигенирование) и каталитический крекинг / гидрогенолиз [8]. В данной работе представлены результаты исследования каскадной переработки лигноцеллюлозной биомассы, включающей пиролиз и последующее деоксигенирование био-нефти с использованием сверхкритического растворителя (пропанола-2).

Для получения био-нефти использовались два вида древесных отходов – сосновые и березовые опилки. Био-нефть была получена в процессе медленного пиролиза опилок. Термическое разложение древесных отходов проводилось на разработанной лабораторной установке с использованием азота в качестве газа-носителя. Процесс пиролиза проводился при следующих условиях: размер фракций исходного сырья - 1-2 мм, температура –  $500 \pm 2^\circ\text{C}$ , время пиролиза – 25 минут. Состав полученных жидких продуктов исследовался с использованием газового хроматографа масс-спектрометра GCMS-QP2010S (Shimadzu, Япония).

Эксперименты по деоксигенированию проводились в шестиячеичном реакторе Parr Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument, США), оснащенный магнитной мешалкой. Процесс конверсии био-нефти проводился при температуре  $270^\circ\text{C}$  и давлении азота 3,0 МПа с использованием пропанола-2 в качестве растворителя. Оксид никеля, нанесенный на шунгит методом гидротермального осаждения, использовался в качестве катализатора. Состав полученных жидких продуктов пиролиза и состав био-нефти после деоксигенирования исследовались с использованием газового хроматографа масс-спектрометра GCMS-QP2010S (Shimadzu, Япония). Количественная оценка проводилась с использованием предварительно полученных калибровочных графиков по основным компонентам.

Для изучения влияния катализатора на пиролиз древесных отходов эксперименты проводились без катализатора, в присутствии чистого цеолита H-ZSM-5 и в присутствии Fe-ZSM-5. Присутствие катализатора увеличивает выход жидких продуктов как для березовой, так и для сосновой древесины. Анализ состава жидких продуктов показал, что в присутствии цеолита и катализатора на его основе, по сравнению с некаталитическим процессом, увеличивается содержание продуктов деструкции лигнина (анизола, гваякола, этилгваякола, ацетогваякола, сирингола и т.д.), а также низкомолекулярных продуктов термоллиза целлюлозы и гемицеллюлозы (уксусной кислоты и ее производных, низших кетонов). Кроме того в присутствии катализатора среди продуктов пиролиза были обнаружены моно- и полиароматические соединения (2,8 и 0,5 масс. % для опилок березы и сосны соответственно) (Рисунок 1).

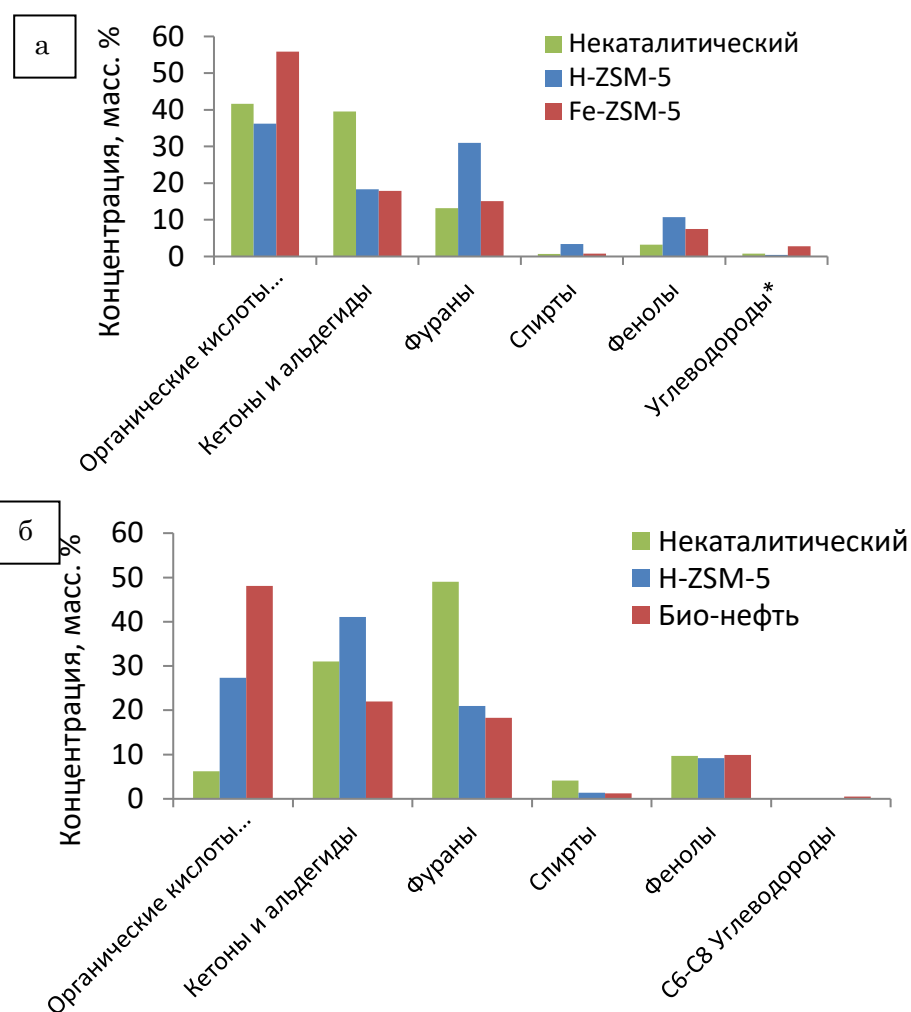


Рисунок 1 – Состав био-нефти, полученной при пиролизе опилок березы (а) и сосны (б)

Био-нефть, полученная при пиролизе опилок березы и сосны в присутствии катализатора Fe-ZSM-5, была подвергнута деоксигенированию. Анализ жидких и газообразных продуктов деоксигенирования показал, что при использовании сверхкритического пропанола-2 в качестве растворителя наблюдается образование бензола, толуола, углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, а также спиртов, как основных продуктов (Рисунок 2). Степень удаления кислорода достигала 85 % после 180 минут процесса.

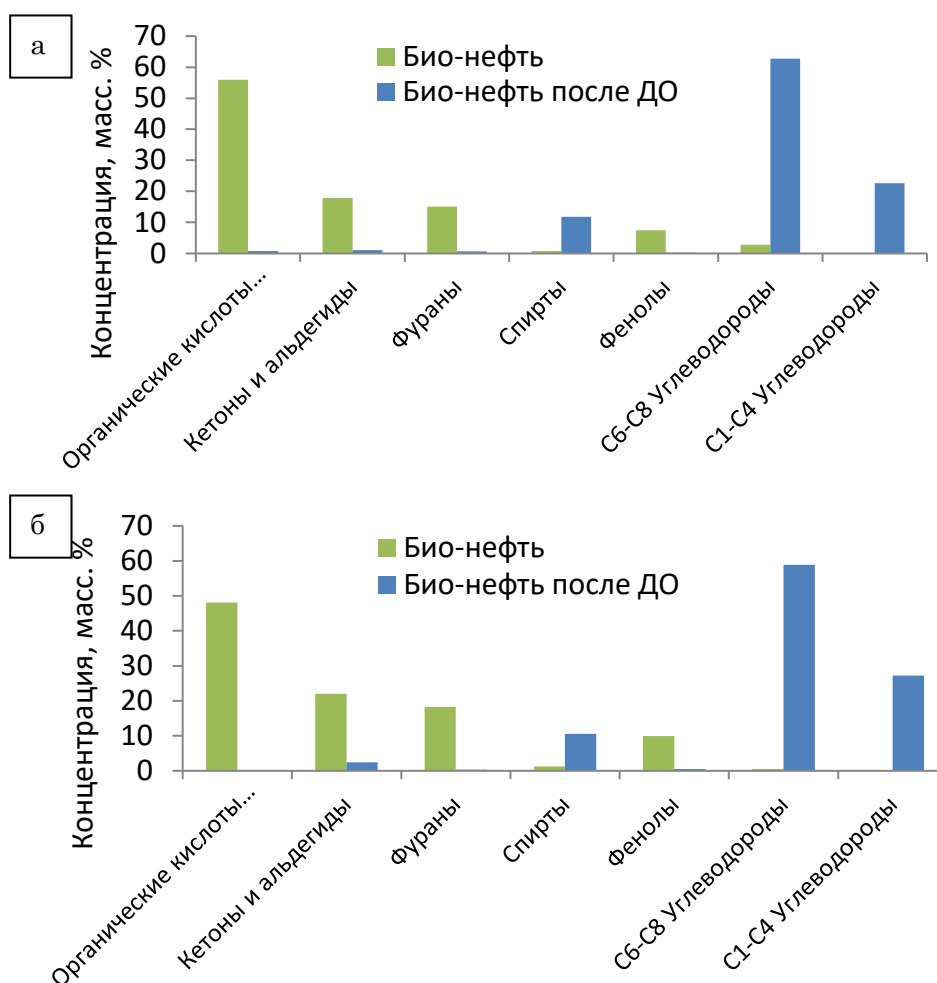


Рисунок 2 – Состав био-нефти опилок березы (а) и сосны (б) до и после деоксигенирования

Исследования, представленные в этой работе, показали, что конверсия био-нефти является перспективным способом производства жидкого топлива. Использование сверхкритического пропанола-2 позволяет удалить более 85 % кислорода из «сырой» био-нефти в течение 3 часов.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ (МК-5151.2021.1.3). А. Дмитриева благодарит Фонд содействия инновациям (программа У.М.Н.И.К., договор 5539ГУ/2020 от 04.07.2020).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Rover M., Hall P., Johnston P., Smith R., Brown R. // *Fuel*. 2015. Vol. 153. P. 224–230.
- [2] Abnisa F., Arami-Niya A., Wan Daud W.M.A., Sahu J.N., Noor I.M. // *Energy Convers.* 2013. Vol. 76. P. 1073–1082.
- [3] Abnisa F., Wan Daud W.M.A., Arami-Niya A., Ali B.S., Sahu J.N. // *Energy Fuels*. 2014. Vol. 28. Is. 5. P. 3074–3085.
- [4] Furimsky E. // *Appl. Catal. A Gen.* 2000. Vol. 199. Is. 2. P. 147–190.
- [5] Zhang X., Zhang Q., Wang T., Li B., Xu Y., Ma L. // *Fuel*. 2016. Vol. 179. P. 312–321.
- [6] Alsobou E.I.D.M. // *Charact. Stab.* 2014. Vol. 25 Is. 1. P. 85–99.



[7] Hu X., Mourant D., Gunawan R., Wu L., Wang Y., Lievens C., Li C.-Z. // RSC Adv. 2012. Vol. 2. Is. 25. P. 9366-9372.

[8] Brammer J.G., Lauer M., Bridgwater A.V. // Energy Policy. 2006. Vol. 34. Is. 17. P. 2871–2880.

## **СОСТАВ И СВОЙСТВА ХИТИНСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ХОДЕ СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ ЭТАНОЛОМ ПЛОДОВОГО ТЕЛА ГРИБА *FOMES FOMENTARIUS***

Д.В. Жильцов<sup>1</sup>, О.С. Бровка<sup>1</sup>, Т.А. Бойцова<sup>1</sup>, А.Д. Ивахнов<sup>1,2</sup>,

<sup>1</sup>ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН имени Н.П. Лаверова, г. Архангельск.

<sup>2</sup>САФУ имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск.

Методами суб- и сверхкритической флюидной экстракции этанолом получены хитинсодержащие комплексы из плодового тела трутового гриба *Fomes fomentarius*. Показано, что увеличение давления (от 100 до 250 атм.) и температуры (от 180 до 250 °С) приводит к снижению выхода хитинсодержащих комплексов в 1,4...1,5 раза. Установлено, что полученные хитинсодержащие комплексы-сорбенты имеют полиамфолитную природу и характеризуются высокой сорбционной способностью по отношению к эталонным красителям (катионному метиленовому синему и анионному конго-красному). Сорбционная емкость по метиленовому синему составила 82...312 мг/г, по конго красному 89...170 мг/г.

### **Введение**

В настоящее время активно развиваются исследования по созданию нового класса сорбентов, в состав которых входят вещества биогенного происхождения (биосорбенты). К ним относятся, в том числе, и полимерные материалы на основе комплексов хитина (хитозана). Уникальными свойствами этих полимеров являются их высокая сорбционная способность, низкое содержание золы, биоразлагаемость, оригинальная геометрия и высокая удельная поверхность частиц. Наиболее распространенными источниками хитина (хитозана) являются объекты животного происхождения (покровные оболочки ракообразных, насекомых и др.), при этом сырьевая база постоянно расширяется за счет

новых альтернативных источников растительного происхождения (грибов, лишайников).

В клеточной стенке высших грибов хитин находится в виде хитин-глюканового комплекса, в котором он связан с  $\beta$ -1,3- и  $\beta$ -1,6-глюканами [1]. В структуре клеточной стенки трутовых (дереворазрушающих) грибов помимо хитина содержатся и другие полисахариды (целлюлоза, гемицеллюлоза), а также полифенолы (меланин лигнин), которые являются важными биологически активными компонентами.

Традиционно для выделения хитинсодержащих комплексов (ХСК) из грибов применяют последовательную многостадийную обработку растворами щелочей и кислот [2, 3]. Помимо традиционных схем получения ХСК из различных видов грибов также может быть применён экстракционный метод, основанный на извлечении низкомолекулярных компонентов и получением ХСК в виде шрота. Одним из современных методов экстракции является метод сверхкритической флюидной экстракции, позволяющий одновременно с получением ХСК извлекать и малоизменённые экстрактивные биологически активные вещества [4, 5]. Преимуществом альтернативных методов выделения ХСК является использование нетоксичных растворителей (углекислый газ, вода, этанол) и отсутствие большого количества отходов.

Таким образом, целью работы явилась оценка влияния условий суб- (СБКФЭ) и сверхкритической (СКФЭ) экстракции этанолом на состав и свойства ХСК, выделяемого из плодового тела гриба *Fomes fomentarius*.

### **Экспериментальная часть**

В качестве объекта исследования выступал дереворазрушающий гриб вида *F. fomentarius* (L.) Fr., отобранный с древесины березы в смешанном лесу на территории Холмогорского района Архангельской области.

Экстракция суб- и сверхкритическим этанолом выполнена на установке, состоящей из насоса высокого давления НРР 4001, термостата Memmert UF 66 и ручного регулятора давления ВР 66. Навеску сырья (~1 г) помещали в автоклав объёмом 10 мл, закачивали этиловый спирт (для вытеснения воздуха) и разогревали термостат до требуемой температуры. Продолжительность нагрева 20 минут. После установления требуемой температуры (180 или 250 °С) проводили процесс экстракции при скорости потока этанола 0,5 мл/мин, давлениях 100 или 250 атм. и продолжительности процесса 150 минут [5].

Элементный анализ (С, Н, N) таллома лишайника и ХСК проводили сжиганием пробы в токе чистого кислорода при температуре 1200 °С с использованием анализатора элементного состава Elementar Vario MICRO cube.

Содержание хитина (X, %) в полученном комплексе рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{N}{6,89} * 100 \%,$$

где N – содержание азота в ХСК, %

6,89 % - содержание азота в чистом хитине.

Сорбционную способность (емкость) ХСК оценивали статическим методом [6] по отношению к эталонным красителям: метиленовому синему (МС) и конго красному (КК), которые являются аналогами эндотоксинов и органических загрязнителей средней и малой молекулярных масс.

### Результаты и обсуждение

Для получения ХСК из биомассы гриба *F. fomentarius* была проведена СБКФЭ (1 и 2 серии) и СКФЭ (3 и 4 серии), в которых варьировались температура и давление. Эффективность процесса выделения ХСК оценивали по выходу кубового остатка (ХСК) и сорбционным свойствам ХСК по отношению к модельным красителям (таблица 1).

Таблица 1 – Выход и элементный состав ХСК в зависимости от условий СБКФЭ и СКФЭ биомассы плодового тела *F. fomentarius*

№ серии	T, °C	P, атм.	Выход ХСК, %	Содержание хитина в ХСК, %	N <sub>общ.</sub> , %	C <sub>общ.</sub> , %	H <sub>общ.</sub> , %
1	180	100	83,6	18,7±0,1	1,29±0,01	49,25±0,05	5,67±0,08
2		250	88,1	18,1±0,1	1,25±0,10	51,93±0,30	5,32±0,08
3	250	100	58,1	17,6±0,1	1,21±0,10	52,47±0,08	5,13±0,02
4		250	57,0	16,9±0,1	1,17±0,10	63,49±0,08	4,3±0,05

Выход ХСК в условиях СБКФЭ этанолом (180 °C и 100 атм.) составил 83,6 %, повышение давления до 250 атм. способствовало увеличению выхода до 88,1 %. При проведении процесса в сверхкритической области и повышении температуры до 250 °C (серии 3 и 4) наблюдается снижение выхода ХСК до 57,0...58,1 %, что связано с большим воздействием на биомассу при проведении процесса в более жестких условиях и извлечением побочных компонентов (меланин, белки и др.).

В ходе исследования установлено, что содержание хитина в полученных ХСК незначительно зависит от условий выделения и составляет 16,9...18,7 %.

Таблица 2 – Параметры адсорбции красителей на ХСК, выделенных в ходе СбКФЭ и СКФЭ из биомассы плодового тела *F. fomentarius*

№ серии	Т, °С	Р, атм.	Параметры адсорбции			
			МС		КК	
			А <sub>∞</sub> , мг/г	К <sub>л</sub> , л/мг	А <sub>∞</sub> , мг/г	К <sub>л</sub> , л/мг
1	180	100	82,0	0,126	169,5	0,170
2		250	312,5	0,215	151,5	0,085
3	250	100	84,0	0,120	96,2	0,067
4		250	123,5	0,167	89,2	0,062

Увеличение давления в ходе СбКФЭ приводит к возрастанию сорбционной способности ХСК по МС в 3,8 раза (от 82,0 до 312,5 мг/г), а для СКФЭ в 1,5 раза (от 84,0 до 123,5 мг/г), при этом наблюдается снижение сорбционной емкости ХСК по КК как для СбКФЭ, так и для СКФЭ. Одновременно отмечаются схожие тенденции в изменении констант адсорбционного равновесия (Кл), отвечающих за энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Полученные ХСК обладают сродством, как к основному (МС), так и к кислотному (КК) красителям, что свидетельствует об их полиамфолитной природе.

Установлено, что на выход комплекса-сорбента и на содержание хитина в нём в большей степени влияет температура процесса экстракции, а на сорбционные свойства определяющее влияние оказывает давление в процессе экстракции.

*Исследования проведены при финансовой поддержке Министерства экономического развития, промышленности и науки Архангельской области в рамках проекта «Получение нового хитинсодержащего материала (продукта) ветеринарно-биологического назначения из перспективных растительных источников Архангельской области» (соглашение №2 от 22.09.2021).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ившин В.П., Артамонова С.Д., Ившина Т.Н., Шарнина Ф.Ф. Методы выделения хитин-глюканового комплекса из нативной биомассы высших грибов // Высокомолекулярные соединения, 2007. Серия Б. Т. 49. № 1. С. 2215-2222.
2. Злотников К.М., Казаков А.В., Винокурова Н.Г., Злотников А.К. Изучение хитин-глюкановых комплексов почвенного микромицета *Cephalophora tropica* D3 // Прикладная биохимия и микробиология, 2007. Т. 43. № 4. С. 501-504.
3. Красильникова, Н. А. Жизнь растений. Том 1. Введение. Бактерии и актиномицеты / Под ред. Н. А. Красильникова, А. А. Уранова. – Москва: Просвещение, 1974. 487 с.
4. Жильцов Д.В., Бровко О.С., Боголицын К.Г., Ивахнов А.Д., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А. Сорбционные свойства хитин-содержащих комплексов, выделенных из талломов лишайников методом сверхкритической флюидной экстракции // Успехи современного естествознания, 2018. № 11-2. С. 210-2015.
5. Brovko O.S., Ivakhnov A.D., Boitsova T.A., Zhiltsov D.V. Sub- and supercritical extraction of *Fomes fomentarius* fungus fruit body with ethanol // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021, Vol. 15. No. 8, P. 1273-1280.

6. Brovko O.S., Zhiltsov D.V., Ivakhnov A.D., Bogdanov M.V. *Streptomyces avermitilis*: component composition and properties// Russian Journal of Bioorganic Chemistry, 2021. Vol. 47. No. 7. P. 1424-1431.

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

*В.В. Зефирова<sup>1,2</sup>, И.В. Эльманович<sup>1,2</sup>, А.И. Стаханов<sup>1</sup>, М.О. Галлямов<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова  
28, Москва, 119991*

<sup>2</sup>*МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Ленинские горы 1-2, Москва,  
119991*

Представлен новый подход к термическому окислению полипропилена в сверхкритическом диоксиде углерода, обогащенного кислородом. Выявлено несколько параметров, влияющих на процесс окисления, а именно наличие сверхкритического диоксида углерода, присутствие катализатора (наночастиц оксида марганца) и массовое отношение кислорода к полипропилену. Показано, что одними из основных продуктов процесса окисления являются ацетон, уксусная кислота и муравьиная кислота. Кроме того, полученные результаты показывают, что при более высоком содержании кислорода использование наночастиц оксида марганца в качестве катализатора способствует селективному окислению полипропилена.

Накопление пластиковых отходов является одной из самых острых экологических угроз, с которыми сталкивается человечество [1,2]. Существуют несколько основных подходов к переработке пластика: первичная и вторичная механическая переработка, третичная или химическая переработка, биоразложение и сжигание [3]. Мировой уровень механической переработки довольно низок из-за высоких экономических затрат в сочетании с недостаточным качеством перерабатываемой продукции. Таким образом, поскольку не все пластмассы легко биоразлагаются, важно разработать стратегии химической переработки, то есть процесса разложения полимера, в ходе которого образуются новые полезные химические вещества.

Полипропилен (ПП) — достаточно «сложный» полимер как для механической, так и для химической переработки [4]. При механической переработке ПП склонен к окислению, что приводит к снижению механических свойств. В большинстве исследований, где термическая деструкция ПП рассматривается как возможная стратегия переработки, для пиролиза используется бескислородная атмосфера, однако исследовали также и термолиз ПП в присутствии кислорода [5]. В свою очередь, сверхкритические (СК) флюиды считаются эффективными в качестве сред переработки полимеров и в ряде случаев могут увеличивать как скорость процесса, так и его селективность [6]. Способность  $\text{CO}_2$  пропитывать и пластифицировать широкий спектр полимеров подразумевает перспективу определенных преимуществ применения такой среды, а именно увеличения скорости процесса, если использовать СК  $\text{CO}_2$  в качестве среды для переработки пластмасс. В настоящей работе мы использовали обогащенный кислородом СК  $\text{CO}_2$  в качестве среды для термической деструкции ПП. В качестве катализаторов используются наночастицы оксида марганца, полученные в ранее разработанном синтезе в СК  $\text{CO}_2$  [7]. Процесс также проводили с таким же количеством кислорода и катализатора в отсутствие СК  $\text{CO}_2$ .

Для проведения процедуры разложения заданное количество ПП помещали в реактор высокого давления. Внутри реактора также помещали наночастицы оксида марганца. Затем реактор заполняли  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$ . Через 24 часа экспозиции реактор декомпрессировали. Для сравнения, реактор с такими же количествами ПП, катализатора и кислорода, но без  $\text{CO}_2$ , выдерживали такое же время при той же температуре. В результате было проведено восемь типов опытов (см. Табл. 1).

Таблица 1. Параметры термического окисления, использованные в данной работе для различных типов образцов

Образец	$\text{O}_2$ :ПП, г/г	Наличие $\text{CO}_2$	Наличие катализатора
1	$\approx 1.5$	—	+
2	$\approx 1.5$	+	+
3	$\approx 3.0$	—	+
4	$\approx 3.0$	+	+
5	$\approx 1.5$	—	—
6	$\approx 1.5$	+	—
7	$\approx 3.0$	—	—
8	$\approx 3.0$	+	—

Для описанных условий продукты реакции были либо жидкими, либо смесью жидких и твердых продуктов. В последнем случае в твердом состоянии был частично разложенный исходный ПП.

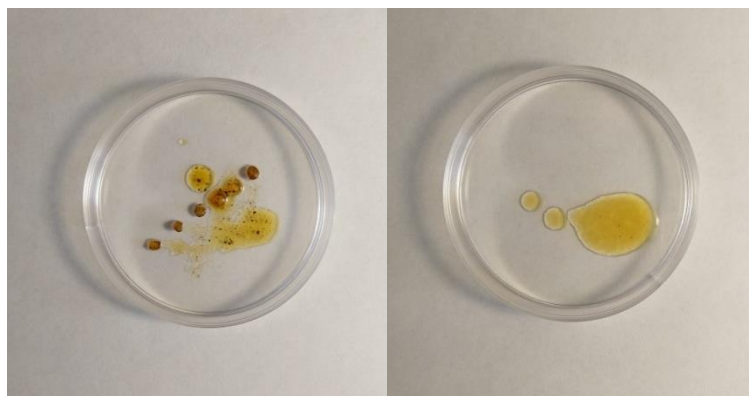


Рисунок 1. Фотографии продуктов разложения ПП на чашке Петри. Левое изображение: разложение проводили без СК СО<sub>2</sub>, правое изображение: разложение проводили в среде СК СО<sub>2</sub>.

На рис. 1 видно, что при термическом окислении ПП в СК СО<sub>2</sub> продукт разложения практически полностью жидкий. С другой стороны, если в реакторе присутствует только О<sub>2</sub>, очевидно, что полимер разлагается лишь частично. Оставшиеся в реакторе шесть твердых гранул, которые можно увидеть на рис. 1, соответствуют шести исходным гранулам полипропилена, помещенным в реактор до начала процесса. Более того, данные ИК-спектроскопии показывают, что твердые гранулы состоят из частично окисленного полипропилена (рис. 2).

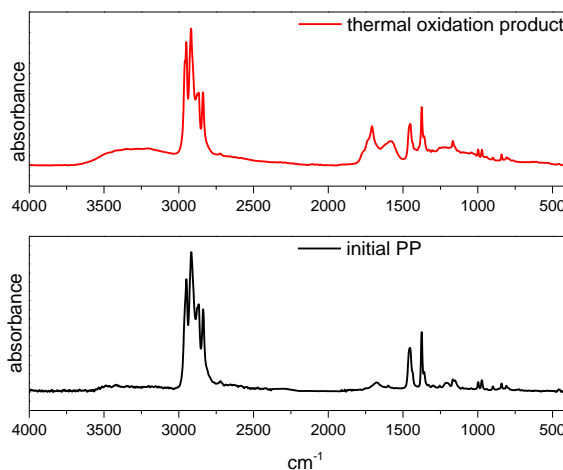


Рис. 2. Типичные ИК-спектры исходного ПП (черная кривая) и твердых продуктов термического окисления ПП (образец 1 в табл. 1, красная кривая).

Жидкие продукты термического окисления ПП для каждого вида эксперимента анализировали методом хромато-масс-спектрометрии. Содержание основных продуктов разложения: уксусная, муравьиная, пропионовая кислоты и ацетон.

Итак, в работе показано, что СК СО<sub>2</sub> увеличивает скорость окислительных процессов. Наночастицы оксида марганца также благоприятно влияют как на скорость

процесса окисления, так и на распределение продукта. Выявлено, что увеличение массового отношения кислорода к ПП в присутствии  $Mn_2O_3$  повышает селективность окисления полипропилена, основным продуктом которого является уксусная кислота. Результаты, полученные в настоящей работе, позволяют предположить, что дальнейшие исследования вторичной переработки полимеров с использованием  $CO_2$  могут быть многообещающими для разработки эффективных стратегий переработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2020-794).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Piyas M. et al. Plastic waste as a significant threat to environment – a systematic literature review // *Rev. Environ. Health*. 2018. Vol. 33, № 4. P. 383–406.
2. Narancic T., O'Connor K.E. Plastic waste as a global challenge: Are biodegradable plastics the answer to the plastic waste problem? // *Microbiol. (United Kingdom)*. 2019. Vol. 165, № 2. P. 129–137.
3. Ignatyev I.A., Thielemans W., Vander Beke B. Recycling of polymers: A review // *ChemSusChem*. 2014. Vol. 7, № 6. P. 1579–1593.
4. Rahimi A., García J.M. Chemical recycling of waste plastics for new materials production // *Nat. Rev. Chem*. 2017. Vol. 1, № 6. P. 0046.
5. François-Heude A. et al. Real-time quantitative analysis of volatile products generated during solid-state polypropylene thermal oxidation // *Polym. Test*. Elsevier Ltd, 2013. Vol. 32, № 5. P. 907–917.
6. Goto M. Chemical recycling of plastics using sub- and supercritical fluids // *J. Supercrit. Fluids*. 2009. Vol. 47, № 3. P. 500–507.
7. Zefirov V. V. et al. Synthesis of manganese oxide electrocatalysts in supercritical carbon dioxide // *J. Mater. Sci*. 2018. Vol. 53, № 13. P. 9449–9462.

#### ДИСПЕРГИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ RESS

*Я.И. Зувев<sup>1</sup>, А.М. Воробей<sup>1</sup>, Я.П. Рубцов<sup>2</sup>, О.О. Паренаго<sup>1,3</sup>*

*<sup>1</sup>Лаборатория сверхкритических флюидных технологий, ИОНХ РАН, Москва, Россия*

*<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

*<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

*zuev@supercritical.ru*



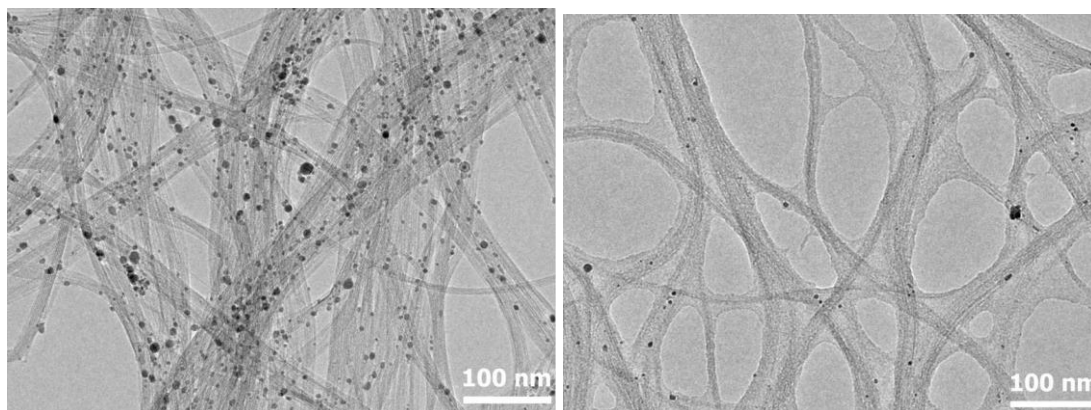
Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают уникальными физико-химическими свойствами и широко применяются в различных областях. Проблема применения УНТ – их агломерация, поэтому необходимо провести предварительную обработку. Проводили диспергирование УНТ при различных параметрах. Обработка приводит к значительному увеличению удельного объема нанотрубок (примерно в 11 раз). Более эффективное диспергирование происходит при использовании азота в качестве флюида по сравнению с диоксидом углерода. Дисперсность УНТ сильно зависит от типа нанотрубок.

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают уникальными физико-химическими свойствами и широко применяются в различных областях: при разработке транзисторов, полимерных нанокомпозитов, дисплеев, солнечных панелей, мембран, и др. из-за их уникальных механических, электрических, оптических и других физических свойств.

Основной проблемой использования УНТ является их агломерация, а в агломерированном состоянии они не позволяют полностью реализовать их потенциал. Поэтому использовать полноценно УНТ без предварительной обработки не представляется возможным, следовательно, возникает необходимость в развитии методов диспергирования УНТ. Обычно для деагломерации трубок применяется многократная обработка мощным ультразвуком с последующим центрифугированием. Кроме того, для эффективного диспергирования УНТ дополнительно используют поверхностно-активные вещества, но может повлиять на электропроводящие свойства. Однако при обработке УНТ ультразвуком могут существенно изменяться, в частности укорачиваться, что приводит к изменениям свойств конечного продукта. В качестве альтернативного метода обработки УНТ может выступать использованный в данной работе метод быстрого расширения сверхкритических суспензий (RESS: Rapid Expansion of Supercritical Suspensions).

Было проведено диспергирование УНТ при различных параметрах: температура, давление, кратность обработки, тип среды диспергирования. Как видно из рис. 1, RESS обработка приводит к значительному увеличению удельного объема нанотрубок (примерно в 11 раз). На ПЭМ фотографиях показаны нанотрубки до обработки (рис. 1а) и после обработки (рис. 1б). Более эффективное диспергирование происходит при использовании азота по сравнению с диоксидом углерода, по всей видимости причиной является очень низкое значение критической температуры азота и, соответственно, отсутствует риск образования двухфазной системы жидкость-пар во время быстрого расширения жидкости, которая может вызвать капиллярные эффекты, пагубные для

высокодисперсных материалов. Дисперсность УНТ сильно зависит от типа нанотрубок. Опыты проводили с двумя типами широкодоступных УНТ (производства HiPco и OCSiAl). Для УНТ разных производителей абсолютные величины увеличения удельного объема могут отличаться на порядок, однако, при этом тенденции влияния параметров процесса RESS на насыпную плотность УНТ сохраняются.



А

Б

Рис. 1 ПЭМ фотографии УНТ до RESS обработки (А) и после обработки (Б)

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО РАДИКАЛА DPI ИЗ ПЛЕНОК ПОЛИ-D,L-ЛАКТИДА В ПРОЦЕССЕ ИХ ДЕГРАДАЦИИ

*Т.А. Иванова<sup>1</sup>, Е.Н. Голубева<sup>1</sup>, П.С. Тимашев<sup>1-4</sup>, М.Я. Мельников<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва*

<sup>2</sup>*Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова, г. Москва*

<sup>3</sup>*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва*

<sup>4</sup>*ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва*

С использованием спектроскопии ЭПР в варианте методики спинового зонда установлены закономерности высвобождения pH-чувствительного нитроксильного радикала 5,5-диметил-4-(диметиламино)-2-этил-2-пиридин-4-ил-2,5-дигидро-1H-имидазол-1-оксида (DPI) из пленок поли-D, L-лактида. Путем сравнения с аналогичными закономерностями высвобождения зонда меньшего размера TEMPONE выявлено влияние размера зонда на характер кинетики высвобождения.

Разработка материалов медицинского назначения, содержащих лекарственные соединения, является одной из актуальных задач медицины. Они могут быть получены в различных формах в зависимости от предназначения: пористые матрицы, пленки, таблетки, микрочастицы и др. Чаще всего материалом для таких конструкций служат биоразлагаемые полимеры. Одним из способов создания полимерных конструкций является вспенивание и импрегнация полимеров в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> [1,2]. Особенности этого метода являются возможности варьирования характеристик получаемых матриц за счет изменения параметров СКФ процесса, импрегнации полимеров разными по природе лекарственными соединениями, а также отсутствие токсичных органических растворителей в конечных продуктах. Использование нитроксильных зондов в качестве допирующих соединений позволяет применять спектроскопию электронного парамагнитного резонанса в варианте методики спинового зонда для наблюдения за процессами высвобождения молекул парамагнитного допанта в водную среду и изменениями, происходящими в структуре матрицы в ходе ее набухания и гидролиза. Гидролиз матриц из полиэфиров сопровождается образованием кислот (например, молочной кислоты в случае полилактидов), что приводит к снижению pH среды. Кислая среда ускоряет разложение полимерных матриц (автокаталитическая реакция гидролиза) и влияет на стабильность нитроксильных зондов - они частично переходят в диамагнитное состояние. Благодаря использованию pH-чувствительных радикалов возможно установление pH снаружи и внутри полимерных конструкций.

Целью настоящей работы явилось установление pH в микропорах внутри пленок разной толщины из биосовместимого и биodeградируемого полимера - поли-D,L-лактида (PDLLA), допированного pH-чувствительным зондом 5,5-диметил-4-(диметиламино)-2-этил-2-пиридин-4-ил-2,5-дигидро-1H-имидазол-1-оксидом (DPI) (pKa<sub>1</sub> = 2.9, pKa<sub>2</sub> = 5.1) (рис. 1). Пленки получали путем измельчения и прессования пористого матрикса, импрегнированного зондом в сверхкритическом CO<sub>2</sub>.

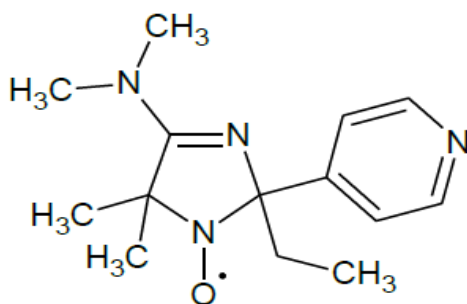


Рис. 1. pH-чувствительный зонд 5,5-диметил-4-(диметиламино)-2-этил-2-пиридин-4-ил-2,5-дигидро-1H-имидазол-1-оксид (DPI)

Высвобождение зонда из пленок – это сложный многостадийный процесс с протеканием двух этапов порообразования в ходе набухания и гидролиза полимера. Показано, что на начальном этапе кривой высвобождения радикала DPI из пленки в фосфатный буферный раствор (PBS), pH=7.4 (*in vitro*) наблюдается индукционный период. Затем высвобождение зонда из пленки подчиняется закону Фика (рис.2, на примере пленки толщиной 160 мкм). На этапе разрушения полимерной конструкции наблюдается резкое высвобождение DPI из пленки. Эти данные отличаются от полученных нами ранее закономерностей для подобных пленок PDLLA, допированных зондом TEMPONE. Высвобождение TEMPONE происходит уже в первые часы, затем замедляется, а потом вновь ускоряется. Высвобождение TEMPONE на первом этапе связывают с образованием пор малого размера, образующихся в результате диффузии воды. По-видимому, размер образующихся пор недостаточен для проникновения через них более крупных по сравнению с TEMPONE молекул DPI. В дальнейшем диффузия молекул зондов протекает через более крупные поры, образующиеся в результате гидролиза полилактида.

Количество подвижных зондов в матрице быстро увеличивается в течение первых 5 дней, затем доля их достигает 90% и далее практически не меняется. Значения изотропных констант СТВ, измеренных как расстояния между линиями в спектрах ЭПР свидетельствуют о том, что подвижные частицы сразу же попадают в среду с pH ниже 2. Таким образом, pH в жидкой среде внутри набухшего полимера существенно ниже, чем pH внешней среды, и остается таковым вплоть до полного разрушения полимерной формы.

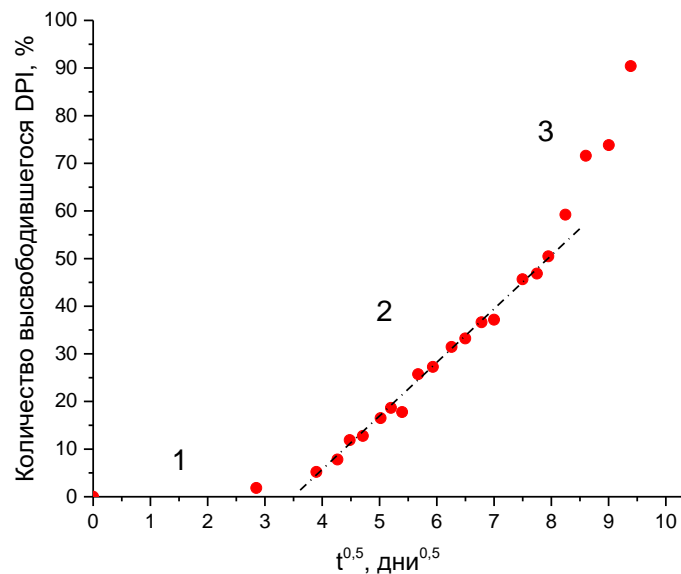


Рис. 2. Высвобождение DPI из пленки PDLLA (160 мкм) от корня из времени.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Abate M.T., Ferri A., Guan J., Chen G., Nierstrasz V. Impregnation of Materials in Supercritical CO<sub>2</sub> to Impart Various Functionalities, in *Advanced Supercritical Fluids Technologies* / ed. Igor Piore. London: IntechOpen Limited, 2020.
- [2] Champeau M., Thomassin J.-M., Tassaing T., Jérôme C. J. *Control. Release*. 2015. Vol. 209. P. 248.

### ОМНИФОБНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧАЕМЫЕ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

П.С. Казарян<sup>1,2</sup>, М.С. Кондратенко<sup>1</sup>, М.О. Галлямов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия, ул. Вавилова, д. 28

Омнифобные гелевые покрытия обладают антимикробными и противообледенительными свойствами, демонстрируют предельно низкие углы скольжения тестовых капель и находят применение в аэрокосмической отрасли,

биомедицине, микрофлюидике. В настоящей работе представлены возможности использования СК CO<sub>2</sub> для синтеза и исследования свойств таких покрытий. Предложен новый одноэтапный подход к получению скользких SLIPS-покрытий со сниженным гистерезисом краевого угла смачивания из растворов СК CO<sub>2</sub> на гладкие подложки. Представлено детальное исследование силы адгезии тестовых капель при переходе от сухой полимерной матрицы к равномерно набухшему гелевому SLIPS-покрытию. Этот переход хорошо описывается моделью разреженных дефектов де Жена.

Создание омнифобных покрытий, не смачиваемых как водой, так и жидкостями с более низким поверхностным натяжением, является одной из актуальных прикладных задач физической химии поверхностей. В 2011 году группой проф. Айзенберг [1] был предложен новый подход к созданию скользких покрытий, который заключается в импрегнации пористых поверхностей жидкостями с низким натяжением (так называемые SLIPS-покрытия, от англ. Slippery Liquid-infused polymer coatings). Такой подход позволяет получать гладкие самовосстанавливающиеся поверхности, демонстрирующие предельно низкие значения гистерезиса краевого угла смачивания по сравнению с классическими методами получения омнифобных покрытий, даже для капель жидкостей с низким поверхностным натяжением [2]. Полимерные двухфазные покрытия оказываются устойчивыми к давлению тестовых жидкостей и биообрастанию. Такие свойства делают их перспективными материалами для борьбы с биообрастанием судов: ранее эта проблема решалась специальными красками на основе тяжелых металлов, которые сегодня запрещены в силу своей токсичности [3]. SLIPS-покрытия обладают антимикробными и противообледенительными свойствами, селективной адгезией и находят применение в аэрокосмической отрасли, биомедицине, микрофлюидике [4]. Гелевые фтор-покрытия, наносимые на катетеры стационарных пациентов, позволяют купировать нежелательные процессы свертывания и инфицирования крови [5].

Использование сверхкритического флюида (СК CO<sub>2</sub>) в качестве растворителя позволяет значительно оптимизировать процесс синтеза и нанесения покрытий. СК CO<sub>2</sub> позволяет аккуратно дозировать содержание лубриканта в пористой матрице и добиваться его равномерного распределения, которого невозможно добиться обычной механической импрегнацией с помощью дозатора или методом spin coating из-за вязкости лубриканта и капиллярных эффектов. Сверхкритический флюид позволяет

наносить двухфазные гелевые покрытия на поверхности даже со сложной морфологией (к примеру на ткани).

В настоящей работе представлены возможности использования СК CO<sub>2</sub> для синтеза и исследования свойств омнифобных гелевых покрытий.

Предложен новый одноэтапный подход к получению скользких SLIPS-покрытий со сниженным гистерезисом КУС из растворов СК CO<sub>2</sub> на гладкие подложки. Покрытия были получены путем импрегнации фторированного лубриканта в тонкие сшитые пленки сополимеров перфторгексилэтилметакрилата и гидроксиэтилметакрилата в среде СК CO<sub>2</sub>. Исследовано влияние содержания лубриканта на гистерезис покрытий, а также гидрофобные и олеофобные свойства покрытий на основе полученных сополимеров, нанесенных из растворов в СК CO<sub>2</sub> на гладкие подложки. Аккуратное варьирование микросодержаний лубриканта производилось сверхкритической импрегнацией. Представлено детальное исследование силы адгезии капель воды и гексадекана при переходе от сухой полимерной матрицы к равномерно набухшему гелевому SLIPS-покрытию. Этот переход хорошо описывается моделью разреженных дефектов де Жена.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] T.-S. Wong, S.H. Kang, S.K.Y. Tang, E.J. Smythe, B.D. Hatton, A. Grinthal, J. Aizenberg, Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity., *Nature*. 477 (2011) 443–7.
- [2] Daniel, D., Timonen, J. V. I., Li, R., Velling, S. J., Kreder, M. J., Tetreault, A., & Aizenberg, J. (2018). Origins of Extreme Liquid Repellency on Structured, Flat, and Lubricated Hydrophobic Surfaces. *Physical Review Letters*, 120(24), 244503.
- [3] Anna M. C. Maan, Anton H. Hofman, Wiebe M. de Vos, Marleen Kamperman (2020). Recent Developments and Practical Feasibility of Polymer-Based Antifouling Coatings. *Advanced Functional Materials*, 30(32), 2000936.
- [4] Zhang, B.; Xu, W. Superhydrophobic, Superamphiphobic and SLIPS Materials as Anti-Corrosion and Anti-Biofouling Barriers. *New J. Chem.* 2021, 45, 15170–15179.
- [5] Bandyopadhyay, S., Jones, A., McLean, A. et al. Slippery liquid infused fluoropolymer coating for central lines to reduce catheter associated clotting and infections. *Sci Rep* 10, 14973 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-71711-6>
- [6] Polina S.Kazaryan, Maria A.Agalakova, Elena P.Kharitonova, Marat O.Gallyamov, Mikhail S.Kondratenko (2021). Reducing the contact angle hysteresis of thin polymer films by oil impregnation in supercritical carbon dioxide. *Progress in Organic Coatings*, 154, 106202.
- [7] P. S. Kazaryan, E. P. Kharitonova, S. V. Makaev, A. A. Gulin, and M. S. Kondratenko (2021). RELATIONSHIP BETWEEN THE OMNIPHOBIC PROPERTIES AND THE SWELLING DEGREE OF SLIPS COATINGS BASED ON THIN POLYMER GEL FILMS. *Dokl Phys Chem* 497, p.41-47.
- [8] Kazaryan, P. S.; Gallyamov, M. O.; Kondratenko M. S. (2022), Study of the Droplet Pinning Force in the Transition from Dry to Liquid-Infused Thin Polymer Films. *Langmuir*, 38 (3), p.1114–1123.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO<sub>2</sub> НА Fe-СОДЕРЖАЩИХ ПРОМОТИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

*О.А. Ким<sup>1,2</sup>, Т.В. Богдан<sup>1,2</sup>, А.Е. Коклин<sup>1</sup>, В.И. Богдан<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

*<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*

Значительные выбросы углекислого газа в результате активной жизнедеятельности человека, развития индустрии и промышленности привели к максимальной концентрации 410 ppm в 2020 году. Для сокращения выбросов CO<sub>2</sub> в атмосферу применяются различные технологии, включающие сбор и переработку диоксида углерода в различные химически важные вещества. Процесс гидрирования диоксида углерода как способ переработки CO<sub>2</sub> приводит к образованию смеси монооксида углерода и различных углеводородов, где особый интерес привлекает получение легких олефинов[1-3]. Цель данной работы заключалась в получении продуктов восстановления CO<sub>2</sub> в сверхкритических условиях.

В ходе работы синтезированы различные Fe-содержащие катализаторы на основе синтетического углеродного носителя Сибунита и диоксида кремния, полученного из золы рисовой шелухи различной обработкой. Гидрирование CO<sub>2</sub> проводили в диапазоне температур 300–400 °С при давлении 85 атм, соотношение CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>= 1:1, объемная скорость подачи реагентов составляла 4800 мл·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup> (при н.у.).



Таблица 1. Конверсия CO<sub>2</sub> и селективность образования продуктов на Fe -содержащих катализаторах.

Катализатор	T, °C	P, атм	Конверсия CO <sub>2</sub> , %	Селективность, %	
				CO	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
10Fe-SiO <sub>2</sub>	400	85	18	53	47
10Fe/C-SiO <sub>2</sub>	400	85	16	82	18
10Fe/C-SiO <sub>2</sub> -HCl	400	85	18	49	51
5Fe0.25K/C <sub>Sib</sub>	400	85	19	73	27 <sup>a</sup>
20Fe1K/C <sub>Sib</sub>	350	85	23	51	49 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> углеводороды C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, во всех остальных случаях C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>

Состав продуктов проанализирован с использованием методов помощи газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. В процессе гидрирования образуется смесь CO и углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, в том числе олефины C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. Проведен расчет молекулярно-массовых распределений образующихся углеводородов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] F. Nocito, A. Dibenedetto, Atmospheric CO<sub>2</sub> Mitigation Technologies: Carbon Capture Utilization and Storage (CCUS) // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2019 Vol.21, P.34-43
- [2], D. Weber, T. He, M. Wong, C. Moon, A. Zhang, N. Foley, N.J. Ramer, C. Zhang, Recent Advances in the Mitigation of the Catalyst Deactivation of CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Light Olefins/ // Catalysts, 2021, Vol.11, P.1447.
- [3] Y. A. Pokusaeva, A. E. Koklin, O. L. Eliseev, R. V. Kazantsev, V. I. Bogdan, Hydrogenation of carbon oxides over the Fe-based catalysts on the carbon support/ // Russian Chemical Bulletin, Int. Ed., 2020, Vol.69, P.237–240.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ CO<sub>2</sub> – АЦЕТОФЕНОН В ОКОЛОКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ СОСТОЯНИЯ

*К.М. Фан, С.В. Мазанов, Р.Р. Накипов, З.И. Зарипов, Ф.М. Гумеров*

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань.*

Представлен анализ фазового поведения бинарных систем, включающих органические

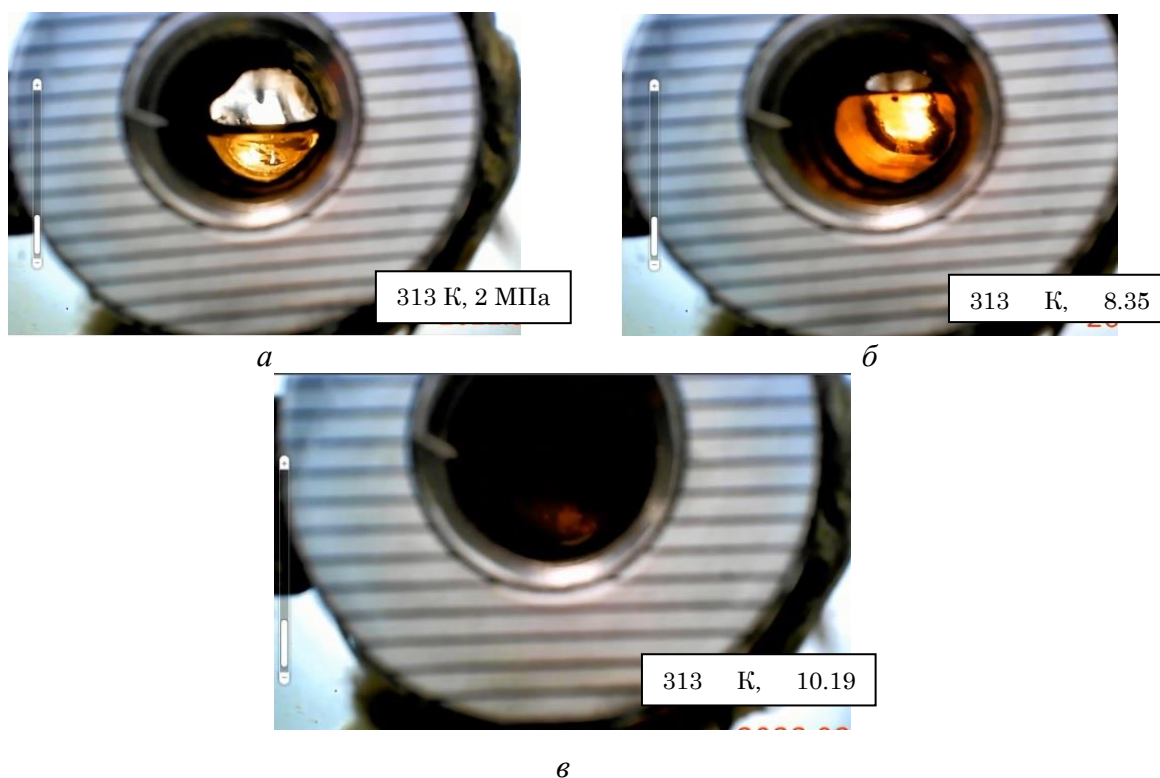
компоненты молибденсодержащего водного стока ПАО «Нижнекамскнефтехим» (Нижнекамск) и потенциальный экстрагент для использования в сверхкритическом флюидном состоянии. Проведено исследование фазового состояния термодинамической системы  $\text{CO}_2$  – ацетофенон в околоскритической области состояния с использованием оптической ячейки высокого давления. Зафиксированы состояния различной фазности, включая область критической опалесценции.

Самым распространенным процессом, реализуемым с использованием рабочей среды, находящейся в сверхкритическом флюидном состоянии, является процесс сверхкритической флюидной экстракции с диоксидом углерода в качестве экстрагента [1]. Однако, несмотря на все преимущества диоксида углерода, технико-экономическая эффективность сверхкритических флюидных процессов, прежде всего, определяется предпочтительным типом фазового поведения бинарных систем, включающих целевую компоненту процесса и выбранный растворитель/экстрагент, что не всегда может обеспечить диоксид углерода. Существует семь типов фазового поведения для бинарных систем [3, 4]. В работах [5, 6] на примерах сверхкритического флюидного экстракционного извлечения ценных компонентов промышленного водного стока и токсичной пропитки отработанных древесных железнодорожных шпал показано, что предпочтительной областью осуществления экстракционного процесса является сверхкритическая флюидная область для I–II типов фазового поведения за пределами бинодали в противовес V–VII типам фазового поведения, реализуемым с наличием границы раздела фаз в системе экстрагент – целевая компонента, где процесс однозначно уступает по эффективности. Как следствие, исследование фазового поведения самых разнообразных термодинамических систем, включая бинарные, является важным и актуальным при самых высоких требованиях к качеству получаемых результатов.

В случае некоторой неопределенности при представлении систем, относящихся к I–II типам фазового поведения с непрерывной критической кривой, необходимо отметить, что при низкой смешиваемости компонентов бинарной системы может иметь место смещение критической кривой жидкость – жидкость в область более высоких температур. В некоторых случаях такое смещение может привести к тому, что критическая кривая жидкость – жидкость будет находиться в области критических явлений жидкость – жидкость – пар. Такое фазовое поведение соответствует диаграмме III типа в рамках отмеченной классификации. Необходимость обсуждения этой ситуации обусловлена тем, что в этом случае усложняется установление предпочтительной

области для осуществления экстракционного процесса ввиду дополнительного присутствия равновесия жидкость – жидкость с соответствующей равновесию критической точкой расслоения.

Исследование фазового состояния термодинамической системы  $\text{CO}_2$  – ацетофенон в околкритической области состояния проведено на экспериментальной установке с использованием оптической ячейки высокого давления при  $T = 313 \text{ K}$  в диапазоне давлений  $P = 2 \div 11 \text{ МПа}$ . Фото образцов представлено на рис. 1.



**Рис. 1.** Фазовые состояния бинарной смеси  $\text{CO}_2$ –ацетофенон в различных термодинамических условиях: *а, б* – докритическое равновесие жидкость – пар; *в* – газофазная бинарная смесь в сверхкритической флюидной области состояния за пределами бинодали с проявлением эффекта критической опалесценции

В результате проведенного исследования область неисследованных значений мольной концентрации легколетучей компоненты в жидкой фазе рассматриваемой бинарной смеси существенно сокращена, и установлен узкий диапазон давлений, которому принадлежит критическое давление смеси применительно к температуре 313 К. Учитывая, что именно явление критической опалесценции наблюдается в непосредственной близости к критической точке со стороны газофазной (сверхкритической флюидной) области, можно заключить, что  $P_{\text{кр}} \sim 10,19 \text{ МПа}$ .

**Благодарность.** Исследование осуществлено при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 22-19-00117).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Гумеров Ф.М. Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность. Казань: АН РТ, 2019. 440 с.

### **ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ МАСЛА ДЕРЕВА ШИ (КАРИТЕ) В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ЭТАНОЛЕ**

*С.В. Мазанов, Ж.-М. Куагу, Д.Д. Ункпатэн, М.Д. Фонкоу, Р.А. Усманов, Ф.М. Гумеров  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
образования «Казанский национальный исследовательский технологический  
университет», г. Казань.*

Представлены результаты экспериментального исследования кинетики процесса получения биодизельного топлива переэтерификацией масла дерева Ши (Карите), осуществленной в среде этанола в сверхкритических флюидных условиях на установке непрерывного действия с использованием предварительного ультразвукового эмульгирования реакционной смеси. Исследования проведены при  $T=623\div 673$  К при давлении 20 МПа, мольном соотношении «этиловый спирт–масло Ши» 25:1-50:1. Приведены результаты экспериментального исследования кинематической вязкости образцов исходного масла и продукта реакции переэтерификации с использованием стандартных жидкостных вискозиметров типа ВПЖ-2, осуществленного при температуре 313 К и атмосферном давлении.

Резкий рост потребления углеводородного топлива на фоне высоких темпов снижения его запасов, ощутимых экологических последствий от использования этих сред, энергетической зависимости значительного количества стран, а также факта перепроизводства в сфере сельского хозяйства вызвали вполне обоснованную тенденцию в науке и технологии к поиску и освоению возобновляемых источников энергии на основе переработки биологического сырья. К одному из таких топлив относится биодизельное топливо, представляющее собой моноалкильные эфиры длиннощелочных жирных кислот, получаемые преимущественно посредством реакции переэтерификации

химически реагирующего растительного масла или животного жира в спиртовой среде (метанол, этанол и др.).

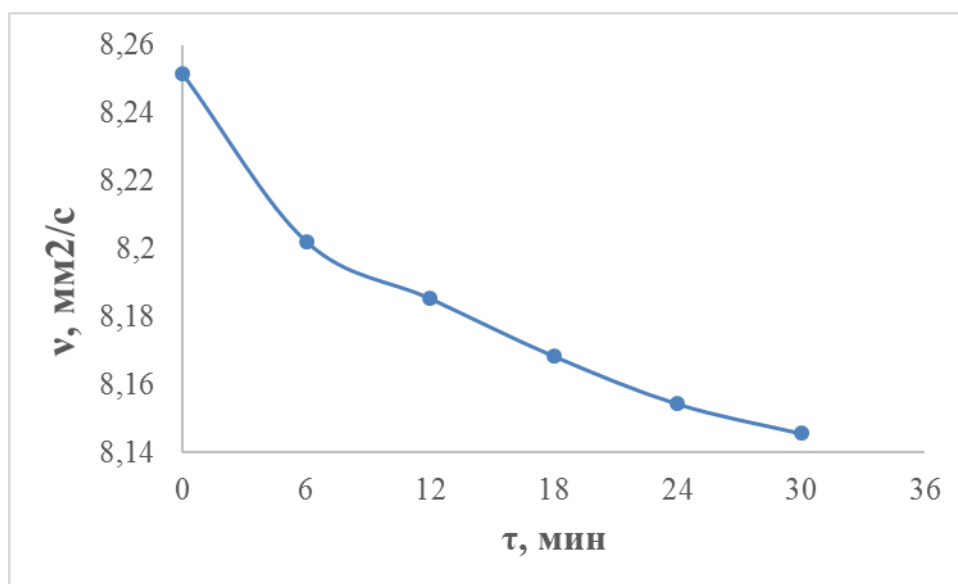
Традиционный промышленно реализованный метанолиз триглицеридов жирных кислот (ТЖК) с гидроксидом натрия или калия в качестве катализатора, как правило, осуществляется при атмосферном давлении, температуре 60 °С и мольном соотношении метанол/масло, равном 6:1. Последнее в два раза превосходит стехиометрическое значение. Реакция осуществляется в двухфазной области «жидкость-жидкость». Для достижения 90-98 % конверсии ТЖК на установке периодического действия требуется не менее 1,5-4,0 часов, что связано с плохой смешиваемостью исходных реагентов, относительно малой площадью контакта фаз и, как следствие, низкой скоростью химической реакции. На этапах последующей нейтрализации щелочи и очистки продукта потребляется большое количество воды и, соответственно, формируются значительные объемы сточных вод, что требует существенных усилий в части удовлетворения экологическим требованиям и, как следствие, крайне негативно сказывается на энергетике процесса в целом, что отражается на себестоимости топлива и, в последующем, на рентабельности.

Приведенные недостатки традиционного метода явились причиной и основанием для широкомасштабных исследований в направлениях изучения новых подходов и разработки более эффективных технологий получения биодизельного топлива. Проведение реакции в сверхкритических флюидных условиях является одной из мер по нивелированию приведенных выше недостатков.

В большом разнообразии исследовательских работ малую часть отводят исследованиям по переэтерификации масла дерева Ши, которое в огромном количестве получают на Африканском континенте. Значительное количество этого масла отправляется на экспорт для использования как правило в косметологии. Избыток масла дерева Ши может быть использован и для получения биодизельного топлива. В пользу этого говорит тот факт, что Африканский континент, и, в том числе его центральная часть (Бенин, Гана, Того и др.) являются сильно зависимыми от ввозимого нефтяного топлива. Использование своих сырьевых ресурсов в перспективе может стимулировать развитие экономики этих стран. Данное исследование направлено на возможность реализации реакции переэтерификации в суб- и СКФ условиях для вышеописанного масла с получением продукта, отвечающего требованиям мировых стандартов (EN 14214, ASTM D-6751-02).

На рис. 1 приведена кинетика изменения кинематической вязкости образцов продукта реакции переэтерификации масла дерева Ши, осуществленного в среде

этилового спирта при  $P=20$  МПа,  $T=623$  К и мольном соотношении «этанол-масло» 25:1. При проведении реакции, кинематическая вязкость получаемого продукта ( $\sim 8$  мм<sup>2</sup>/с) заметно ниже измеренной кинематической вязкости самого масла (55,11 мм<sup>2</sup>/с). Из рис. 1 можно заключить, что с увеличением длительности реакции кинематическая вязкость получаемых образцов продукта реакции снижается. Данные по вязкости являются неотъемлемой частью в оценке качества биодизельного топлива, влияющие на прокачиваемость топлива и в особенности на качество его распыления.



**Рис. 1.** Кинетика изменения кинематической вязкости образцов продукта реакции переэтерификации масла дерева Ши, осуществленного в среде этилового спирта при  $P=20$  МПа,  $T=623$  К и мольном соотношении «этанол-масло» 25:1

Результаты хроматографического анализа продукта реакции показывают, что при мольном соотношении «этиловый спирт – масло дерева Ши» 25:1,  $P=20$  МПа,  $T=623$  К достигается конверсия масла дерева Ши в биодизельное топливо в количестве, не превышающем 72 % масс для образца, отобранном в начале эксперимента (0 мин) и 80 % масс для образца, отобранного в конце опыта (30 мин), что не соответствует требованиям европейского стандарта на биотопливо EN 14214. Длительность реакции с 0 до 30 мин повышает общую конверсию до 10 % масс. При этом наблюдается заметное увеличение эфиров олеиновой кислоты.

Увеличение спиртовой компоненты и температуры процесса сдвигает реакцию в сторону большего количества эфиров жирных кислот.

## СТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

*М.Е. Маркова, А.А. Степачёва, М.Г. Сульман*

*ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», кафедра  
биотехнологии, химии и стандартизации, г. Тверь*

В данной работе приводятся результаты исследования структуры кобальтсодержащего катализатора, синтезированного в среде субкритической воды. В ходе исследования получены данные по пористой структуре разработанной системы, а так же морфологии и составу металлсодержащей фазы.

Современные тенденции в промышленности требуют разработки высокоактивных и стабильных катализаторов для различных процессов. Наночастицы металлов на гетерогенном носителе являются одним из наиболее перспективных катализаторов, участвующих в большинстве реакций (гидрирование, окисление, гидроформилирование и др.), особенно в процессах, чувствительных к размеру [1]. Основной проблемой наночастиц металлов является быстрая агрегация. Для решения этой задачи используются два основных направления: (1) поиск высокоэффективных стабилизаторов и (2) разработка новых методов синтеза.

В последние годы повышается интерес к применению сверх- и субкритических жидкостей для синтеза нанесенных наночастиц. Образование металлических частиц в сверх- и субкритических жидкостях классифицируется как физико-химическое осаждение [2], которое может осуществляться либо путем быстрой декомпрессии антирастворителем, либо взаимодействием между прекурсором металла и растворителем посредством гидролиза или восстановления [3].

Синтез с использованием сверх/субкритической воды широко используется для получения наночастиц оксидов металлов, металлов и перовскито-подобных оксидов. Он включает гидролиз солей металлов в присутствии воды при высокой температуре и давлении, и последующее превращение их гидроксидов в сверхдисперсные оксидные или металлические частицы [4]. Данный метод является экономически выгодным, так как позволяет использовать недорогие прекурсоры и экологически безопасный и дешевый растворитель.

Основными этапами роста кристаллов в условиях сверх/субкритической воды являются: растворение реагентов, транспорт ионов или молекул к месту зарождения кристалла, адсорбция/десорбция и разложение ионов и молекул при росте кристалла. Морфология получаемых кристаллов тесно связана с условиями роста [5, 6]. С целью изучения морфологии наночастиц оксида кобальта в данной работе синтезирована и исследована система, полученная нанесением кобальтсодержащей фазы на инертный полимерный носитель в среде субкритической воды.

Синтез кобальтсодержащего катализатора проводился методом осаждения нитрата кобальта в поры полимерной матрицы в среде субкритической воды. Для осуществления синтеза использовался реактор высокого давления Parr-4307 (Parr Instrument, США). В качестве носителя использовался нефункционализированный сверхсшитый полистирол (СПС) марки MN 270 (Purolite Inc., Великобритания) предварительно промытый ацетоном и высушенный до постоянной массы при 70 °С. Условия синтеза: начальное давление азота 6,0 МПа, температура 200 °С, время синтеза 15 минут. Исследование структуры синтезированного образца проводилось методами низкотемпературной адсорбции азота и просвечивающей электронной микроскопии.

Для исследования пористой структуры полученного катализатора использовался метод низкотемпературной адсорбции азота. На рисунке 1 а представлена изотерма адсорбции-десорбции азота для полимера, обработанного в условиях синтеза, которую можно отнести к изотерме типа II с петлей гистерезиса типа H4, характерной для микро-мезопористых материалов. Нанесение на поверхность сверхсшитого полистирола металла (Рис. 1 б) практически не приводит к изменению формы изотермы адсорбции-десорбции, но приводит к уменьшению количества пор с диаметром до 10 нм и увеличению содержания пор диаметром 20-80 нм (Рис. 1 в, г).



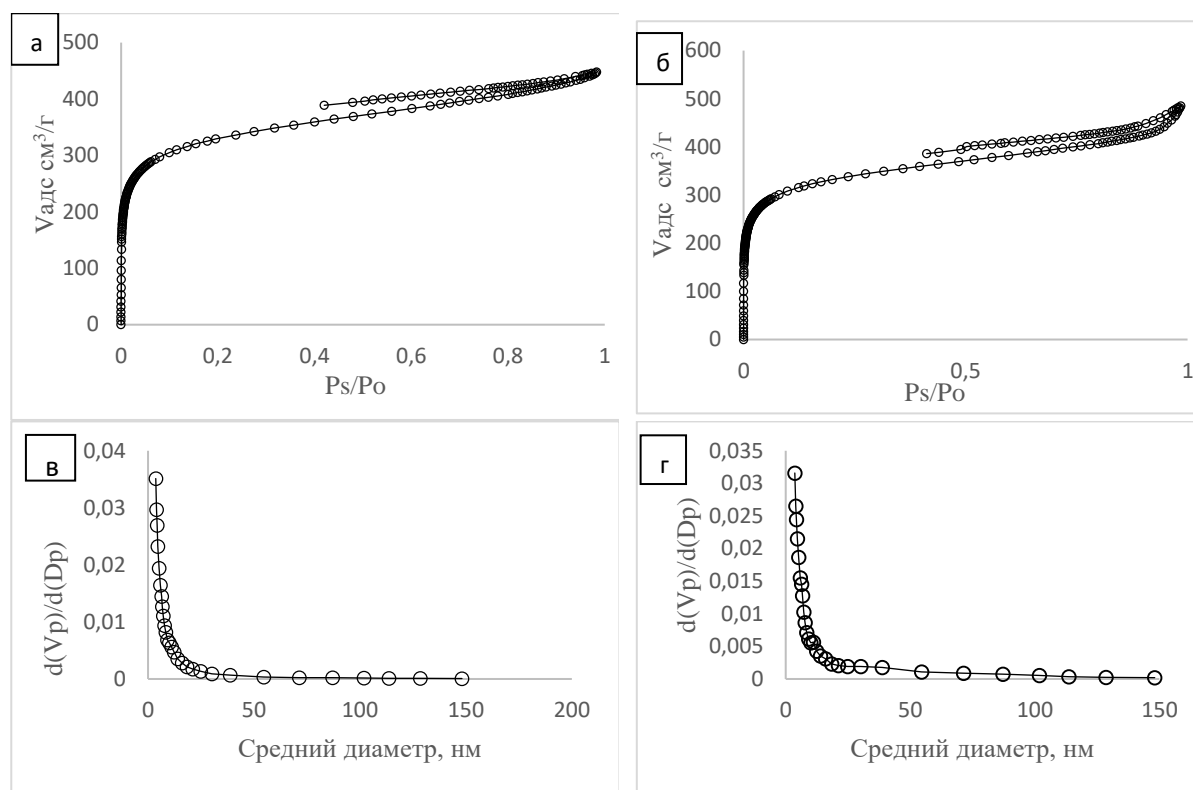


Рисунок 1 - Изотермы адсорбции-десорбции азота сверхсшитого полистирола марки MN-270, обработанного в условиях синтеза (а) и катализатора 10%Co-MN-270 (б)

В таблице 1 представлены поверхностные характеристики исследуемых образцов. Значительного уменьшения удельной площади поверхности при осаждении металла на поверхность СПС не наблюдается, однако можно отметить небольшое увеличение объема пор, что хорошо согласуется с перестройкой пористой структуры полимерного носителя и увеличения размера пор под действием субкритической воды.

Таблица 1 - Поверхностные характеристики синтезированных образцов

Образец	Общий объем пор $V_p$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	Удельная площадь поверхности			
		Модель Ленгмюра $S_L$ , $\text{m}^2/\text{g}$	Модель БЭТ $S_{\text{вЭТ}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	t-график $S_t$ , $\text{m}^2/\text{g}$	
				мезопор	микропор
Обработанный MN-270	0,70	1276	1276	247	915
10%Co-MN270	0,74	1286	1171	234	936

Для изучения размера и морфологии осажденных в субкритических условиях частиц на полимерный носитель, синтезированный катализатор был исследован методом просвечивающей электронной микроскопии. Темнопольное ПРЭМ изображение и элементное картирование образца 10%Co-MN270 представлено на рисунке 2. Хорошо видно что, кобальтсодержащая фаза образует нитевидные структуры на поверхности полимера. Металлсодержащие частицы достаточно равномерно распределены на поверхности полимера. Средняя толщина нитей металлсодержащей фазы составляет 10

нм. Двумерный спектр Фурье соответствует соединению  $\text{Co}_3\text{O}_4$  с пространственной группой Fd-3m в ориентации (Рис. 3).

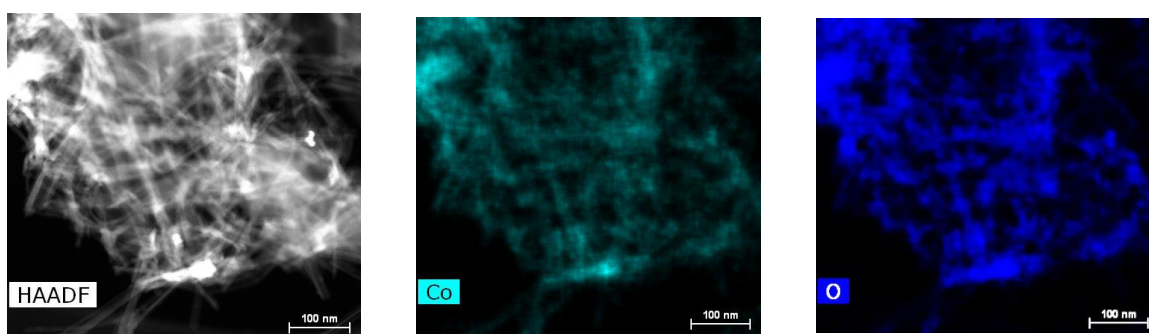


Рисунок 2 – Темнопольное изображение и элементное картирование образца 10% Co-MN270

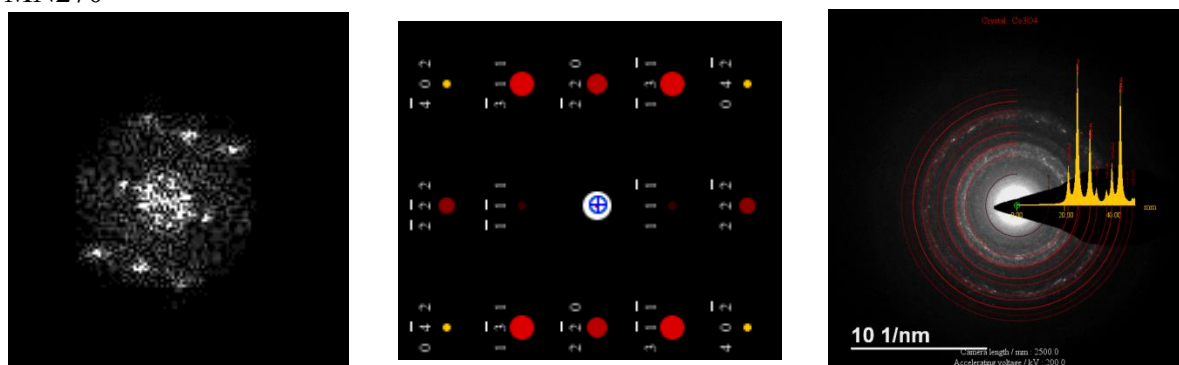


Рисунок 3 - Двумерный спектр Фурье, расчетная электронограмма и наложение расчетной электронограммы для  $\text{Co}_3\text{O}_4$  с пространственной группой Fd-3m для образца 10%Co-MN270

Осаждение нитрата кобальта в субкритической воде приводит к формированию катализатора с интересной структурой, характеризующейся нитевидными кристаллами кобальтсодержащей фазы на поверхности полимерной матрицы. Такая структура, вероятно, образуется по механизму зарождения и старения кристаллов в насыщенном растворе прекурсора, где зародышеобразователем могут выступать дефекты структуры полимерного носителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям (программа У.М.Н.И.К., договор 5539ГУ/2020 от 04.07.2020).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Erkey C. *Supercritical Fluids & Organometallic Compounds* // Elsevier. Amsterdam. Netherlands. 2011. 248 p.
- [2] Türk M. *Particle Formation with Supercritical Fluids* // Elsevier, Amsterdam. Netherlands. 2014. 152 p.
- [3] Cansell F., Aymonier C. // *Journal of Supercritical Fluids*. 2009. Vol. 47. P. 508–516.
- [4] Nadimpalli N.K.V., Bandyopadhyaya R., Runkana V. // *Fluid Phase Equilibria*. 2018. Vol. 456. P. 33-45.
- [5] Polsongkram D., Chamninok P., Pukird S., Chow L., Lupan O., Chai G., Khallaf H., Park S., Schulte A. // *Physica B*. 2008. Vol. 403. P. 3713–3717.

## **ПОЛУЧЕНИЕ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ ХИТОЗАНОВЫЙ АЭРОГЕЛЬ-ЛИДОКАИН ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГЕМОСТАТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ**

*М.С. Мочалова<sup>1</sup>, Д.С. Комарова<sup>1</sup>, Д.Д. Ловская<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>РХТУ имени Д.И. Менделеева, г. Москва.*

В данной работе проводилось исследование процесса внедрения лидокаина в хитозановый аэрогель двумя методами: методом внедрения на стадии замены растворителя и методом сверхкритической адсорбции. Были проведены экспериментальные исследования массовой загрузки лидокаина в поры аэрогеля, а также был проведен рентгенофазовый анализ полученных композиций. Результаты исследований демонстрируют, что лидокаин был успешно внедрен в аэрогель двумя методами в преимущественно в аморфном состоянии. На основе полученных данных был сделан вывод о возможности получения композиций аэрогеля на основе хитозана с различным содержанием лидокаина для применения в качестве функционального гемостатического средства.

Аэрогели обладают уникальными свойствами, такими как большой объемом пор, низкая плотность, высокая пористость, высокая площадь удельной поверхности, высокая сорбционная емкость [1]. Особенное внимание привлекают аэрогели на основе биополимеров, они биосовместимы, биodeградируемы и нетоксичны. С применением различных методов внедрения могут быть получены различные композиции аэрогелей с активным фармацевтическим ингредиентом [2]. Описанные характеристики определяют перспективность использования аэрогеля в качестве систем доставки лекарственных веществ, а также в качестве местных гемостатических средств [3]. Наиболее перспективным биополимером для использования в качестве гемостатического средства является хитозан.

Хитозан обладает такими уникальными характеристиками как низкая токсичность, адсорбционная способность, бактериостатическое действие, биосовместимость, биоразлагаемость и избыточный положительный заряд, что позволяет ему эффективно притягивать отрицательно заряженные эритроциты [1]. Аэрогели на основе хитозана могут успешно применяться в качестве кровоостанавливающих средств [3]. На настоящий момент в мире не существует эффективных и безопасных функциональных гемостатических средств, терапевтическим анестезирующим действием.

Выделяют 4 основных стадии процесса получения частиц аэрогеля на основе хитозана (рис.1): приготовление исходных растворов хитозана и сшивающего агента, гелеобразование, ступенчатая замена растворителя и сверхкритическая сушка. Для внедрения активного фармацевтического ингредиента также может проводиться дополнительная стадия.



Рис.1. Схематичное изображение процесса получения хитозанового аэрогеля

Выбранный в качестве активного фармацевтического ингредиента лидокаин обладает следующими свойствами: высокая анестезирующая активность, быстрота действия (2-3 мин), длительность анестезии (30-60 мин) [4]. Поскольку лидокаин обладает высокой растворимостью в спиртах (943 г/л) и сверхкритическом CO<sub>2</sub> (0.1-1.2 г/л) для внедрения в структуру аэрогеля на основе хитозана было выбрано 2 метода: внедрение на стадии замены растворителя, сверхкритическая адсорбция.

Получение частиц хитозанового аэрогеля проводилось по методике, описанной в [5]. Для осуществления внедрения лидокаина на стадии замены растворителя (ЗР), на последнем этапе (100% изопропиловый спирт) в раствор с частицами добавляется заданное количество лидокаина. Затем алкоголь выдерживается в растворе 24 ч. Сверхкритическая сушка проводится способом, описанным в данной работе [6]. Для осуществления сверхкритической адсорбции (СКА) навески аэрогеля и лидокаина помещали в отдельные специальные конверты, а затем помещали в аппарат высокого

давления, который входит в установку для сверхкритической адсорбции. После этого аппарат нагревали до заданной температуры (25-75°C) и в него подавали медленный ток сжиженного диоксида углерода. После достижения заданного давления (200 бар) ячейку герметизировали и выдерживали 24 ч. После окончания процесса давление в аппарате медленно сбрасывали до атмосферного, после чего реактор разгерметизировали, образцы выгружали и взвешивали. В ходе экспериментов по внедрению лидокаина были получены фармацевтические композиции «Хитозановый аэрогель – лидокаин».

Количество адсорбированного лидокаина оценивалось с применением метода высокоэффективной жидкостной хроматографии. Полученные частицы помещались в дистиллированную воду на 24 ч при перемешивании, после чего полученный раствор исследовался на Agilent 1220 LC по методике, описанной в [7]. Детектирование проходило в изократическом режиме на колонке Zorbax Eclipse plus C18, размер частиц в колонке был равен 5 мкм. Анализ проводился при комнатной температуре 22-28°C; УФ-детектор работал при 240 нм. Для получения подвижной фазы смешивали метанол, воду и триэтиламин в соотношениях 58/42/0.4, а затем доводили рН до 3 с помощью ортофосфорной кислоты. Была построена калибровочная прямая для раствора лидокаина при различных концентрациях.

В ходе исследований были получены следующие массовые загрузки:

Таб. 1. Параметры внедрения и полученная массовая загрузка частиц

Метод загрузки АФИ	T, °C	P, бар	w, %
На этапе замены растворителя	40	120	7.3-59.3
Сверхкритическая адсорбция	25-75	200	0.2-2.6

По полученным результатам можно сделать вывод о том, что с использованием различных методов внедрения лидокаина существует возможность получать фармацевтические композиции с широким диапазоном концентраций активного вещества.

В рамках исследования полученной фармацевтической композиции «Хитозановый аэрогель – лидокаин» была проведена серия экспериментов по получению дифрактограмм на порошковом рентгеновском дифрактометре InelEquinox 2000 с переменными механизированными щелями, никелевым фильтром и позиционно-чувствительным детектором LynxEye. Полученные результаты представлены на рис.4.

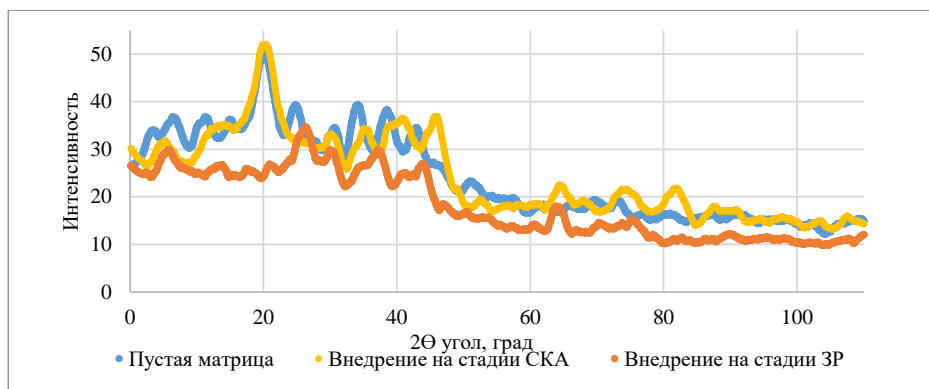


Рис.4. Рентгенограммы полученных образцов

Полученные экспериментальные данные демонстрируют, что на рентгенограммах преобладает аморфное гало, которое соответствует аэрогелю, а пики кристаллической формы лидокаина отсутствуют. Из чего можно сделать вывод, что активное вещество находится в порах аэрогеля преимущественно в аморфном состоянии. Таким образом методы внедрения лидокаина на стадии замеры растворителя (ЗР) и на стадии сверхкритической адсорбции (СКА) позволяют внедрить лидокаин в хитозановый аэрогель аморфном состоянии, что позволит увеличить его растворимость в крови и, как следствие, повысить его биодоступность.

Полученные экспериментальные данные создают перспективу применения фармацевтической композиции «хитозановый аэрогель – лидокаин» в качестве местных гемостатических средств с комплексным действием, в том числе анестезирующим. В зависимости от интенсивности болевого синдрома при повреждении кожного покрова в перспективе будет иметься возможность использовать препарат с низкой или высокой дозой лидокаина.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демкин К. М. и др. Исследование структуры и свойств частиц хитозановых аэрогелей для применения в медицине //Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том 35. – С. 80.
2. García-González C. A. et al. Aerogels in drug delivery: From design to application //Journal of Controlled Release. – 2021. – Т. 332. – С.40-63.
3. Lovskaya D. et al. Chitosan-based aerogel particles as highly effective local hemostatic agents. production process and in vivo evaluations //Polymers. – 2020. – Т. 12. – №. 9. – С. 2055.
4. Средства, влияющие на афферентную иннервацию: учебное пособие / сост.: Л. Б. Куклина, Л. Н. Минакина, О. П. Клётц, А. Д. Одинец ; ФГБОУ ВО ИГМУ Минздрава России, Кафедра фармакологии. – Иркутск : ИГМУ, 2017. – 60 с.
5. Мочалова М. С., Ловская Д. Д., Меньшутина Н. В. Исследование процесса получения частиц аэрогеля на основе хитозана для применения их в качестве кровоостанавливающих средств //Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – №. 8 (231).

6. Меньшутина Н. В. и др. Процессы получения частиц аэрогелей на основе альгината натрия с использованием сверхкритической сушки в аппаратах различного объема //Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2017. – Т. 12. – №. 2. – С. 35-48.
7. Xu Y., Wong G. Y. Simultaneous determination of lignocaine hydrochloride, chlorhexidine gluconate, and triamcinolone acetonide in suspension by reversed-phase HPLC //Journal of liquid chromatography & related technologies. – 1999. – Т. 22. – №. 13. – С. 2071-2091.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРОЛИДОВ В ВОДЕ МЕТОДОМ СФХ-МС/МС

*Д.В. Овчинников, С.А. Вахрамеев, Д.И. Фалёв, Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков*

*Лаборатория экоаналитических исследований, ЦКП НО “Арктика”, САФУ имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск*

Разработан экспрессный и высокочувствительный подход к определению пяти основных представителей макролидов, в основе которого лежит СФХ-разделение на полярном 2-этилпиридиновом сорбенте и тандемное масс-спектрометрическое детектирование в режиме мониторинга заданных реакций с ионизацией электрораспылением, в сочетании с твердофазной экстракцией. Пределы количественного определения без учета концентрирования находятся в диапазоне 2.01-11.3 мкг/л.

Макролиды – класс химических соединений, основой которых является лактонный цикл, обычно 14-, 15- или 16-членный, с присоединенными моносахаридами. Ввиду высокой антибактериальной активности, эти соединения нашли широкое применение в ветеринарии и медицине [1]. Однако нерациональное использование антибиотиков приводит к тому, что они с продуктами жизнедеятельности животных или человека в малоизмененном виде поступают в сточные воды, а оттуда, при недостаточной очистке, могут проникать в поверхностные или подземные воды [2]. Присутствие макролидов в низкой концентрации в воде может способствовать появлению устойчивых к антибиотикам штаммов бактерий [3]. Всё вышесказанное обуславливает необходимость мониторинга макролидов в окружающей среде.

Ввиду сложного состава анализируемых объектов и низкого уровня концентраций определяемых соединений, данная задача преимущественно решается использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии – масс-спектрометрии. Для повышения чувствительности дополнительно используют концентрирование, в частности, твердофазную экстракцию [4]. Однако описанные в литературе подходы с применением октадецильных фаз характеризуются продолжительным временем анализа [4] или низким разрешением [5]. В качестве альтернативы может выступать сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ), позволяющая реализовывать разделения в нормально-фазовом режиме на полярных неподвижных фазах, демонстрируя иную селективность в сравнении с ОФ-ВЭЖХ.

Таким образом, цель данной работы – разработка подхода к определению основных представителей макролидов с использованием метода сверхкритической флюидной хроматографии – тандемной масс-спектрометрии (СФХ-МС/МС).

В качестве целевых аналитов использовались азитромицин (Az), эритромицин (Er), мидекацицин (Md), кларитромицин (Cl) и джозамицин (Js).

Эксперименты осуществлялись с использованием хромато-масс-спектрометрической системы, состоящей из СКФ-хроматографа Acquity UPC<sup>2</sup> (Waters, США), насоса для введения дополнительного соразтворителя (Thermo, США) и гибридного тройного квадрупольного масс-анализатора 3200 QTrap (ABSciex, Канада).

Масс-спектрометрическое детектирование осуществлялось в положительном режиме с использованием ионизации электрораспылением (ИЭР), были подобраны параметры источника, обеспечивающие наибольшую эффективность генерации ионов: напряжение 5.5 кВ, температура источника 550°C, давление газа-завесы, газораспылителя и газа-осушителя: 20, 30 и 50 psi соответственно. Для повышения чувствительности и селективности использовался режим мониторинга заданных реакций (МЗР), для каждого соединения были оптимизированы условия основного и подтверждающего (обозначен \*) ионных переходов, в частности, потенциал декластеризации (ПД) и энергия соударений (ЭС), представленные в таблице 1.



Таблица 1. Параметры масс-спектрометрического детектирования в режиме МЗР.

Соединение	Исходный ион, m/z	Ион-продукт, m/z	ПД, В	ЭС, В
Js	828.7	174.6	70	40
		109.6*		60
Md	814.7	174.6	70	45
		109.6*		70
Cl	748.7	83.5	40	70
		158.7*		40
Er	734.7	83.5	50	70
		158.7*		35
Az	749.7	83.5	70	90
		158.7*		50

В ходе работы были изучены удерживание аналитов на неподвижных фазах различной природы в условиях СФХ и влияние на разделение свойств флюида (состав подвижной фазы, обратное давление, температура). Изучено влияние динамических модификаторов и установлено, что наилучший результат наблюдается при совместном использовании формиата аммония и воды. Оптимальные условия анализа: неподвижная фаза – ВЕН 2-ЕР (силикагель с привитыми 2-этилпиридиновыми группами), соразтворитель – метанол (2мМ  $\text{HCOONH}_4$  + 3% $\text{H}_2\text{O}$ ), градиентное элюирование 15-25%, температура – 25°C, обратное давление – 150 бар, скорость подачи домывающего соразтворителя (метанола) – 0.10 мл/мин. Разработанный подход позволяет добиться разделения 5 макролидов за 5 минут (рисунок 1).

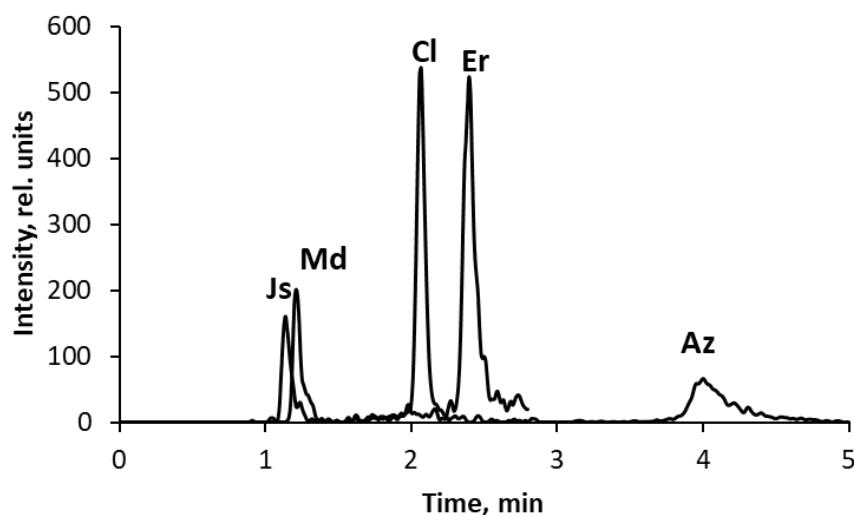


Рисунок 1. Хроматограмма модельной смеси макролидов на уровне ПКО.

Изучение градуировочных растворов в указанных в (табл. 2) диапазонах концентрации показало соблюдение линейности зависимостей площади пика от концентрации, описываемых уравнением вида  $y = a \cdot x$  с коэффициентом корреляции ( $R^2$ ) более 0.99 для всех компонентов. Пределы обнаружения (ПО) и пределы количественного определения (ПКО) рассчитаны на основе  $3\sigma$  и  $10\sigma$  критериев

соответственно. Оценка повторяемости и воспроизводимости разработанного подхода показала, что точность определения находится в пределах от 70 до 110%, а стандартное отклонение не превышает 20%.

В качестве объекта для апробации подхода использовалась природная вода, отобранная в реке Северная Двина в августе 2021 года. Концентрирование осуществлялось методом твердофазной экстракции, путем пропускания 500 мл воды с ЭДТА (рН 4) через картридж HLB SPE (Macherey-Nagel, Германия), с последующим элюированием изопропанолом и упариванием до 500 мкл. В полученные экстракты вносились макролиды на нескольких уровнях концентрации, и строились градуировочные зависимости, представленные в таблице 2. Близость коэффициентов *a* полученных зависимостей (разница не более 30%) свидетельствует о применимости данного подхода для анализа природной воды.

Таблица 2. Калибровочные параметры, пределы обнаружения (ПО) и количественного определения (ПКО) макролидов в стандартных условиях, и при использовании в качестве матрицы экстрактов речной воды.

Соединение	<i>a</i>	<i>R</i>	Линейный диапазон концентраций, мкг/л	ПО, мкг/л	ПКО, мкг/л	Отклонение, %
Растворитель – чистый изопропанол						
Mid	102.93	0.9992	5.0 - 500	0.60	2.01	-
Jos	87.54	0.9993	5.0 - 500	0.72	2.39	-
Er	82.95	0.9999	5.0 - 500	2.92	9.73	-
Clar	172.79	0.9998	20.0 - 2000	0.78	2.61	-
Az	127.76	0.9995	20.0 - 2000	3.38	11.27	-
Растворитель – экстракт речной воды						
Mid	102.41	0.9985	5.0 - 500	0.52	1.73	99.5
Jos	91.92	0.9997	5.0 - 500	0.56	1.85	105.0
Er	69.27	0.9989	5.0 - 500	3.48	11.61	83.5
Clar	121.28	0.9994	20.0 - 2000	1.17	3.90	70.2
Az	101.6,	0.9997	20.0 - 2000	4.30	14.32	79.6

Научно-исследовательская работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (проект госзадания № 0793-2020-0007) с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hu, C. A Review of Pretreatment and Analysis of Macrolides in food / C. Hu, Y. Zhang, Y. Zhou, Z-F. Liu, Q. Meng, X.-S. Feng // J. Chromatogr. A. – 2020. – Vol. 1634. – Article 461662.
2. Licul-Kucera, V. A filtration optimized on-line SPE–HPLC–MS/MS method for determination

- of three macrolide antibiotics dissolved and bound to suspended solids in surface water / V. Licul-Kucera, M. Ladanyi, G. Hizsnyik, G. Zaray, V.G. Mihucz // *Microchem. J.* – 2019. – Vol. 148. – P. 480–492.
3. Seifrtova, M. An overview of analytical methodologies for the determination of antibiotics in environmental waters / M. Seifrtova, L. Novakova, C. Lino, A. Pena, P. Solich // *Anal. Chim. Acta.* – 2009. – Vol. 649. – P. 158–179.
4. Cizmic, M. Multi-class determination of pharmaceuticals in wastewaters by solid-phase extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry with matrix effect study / M. Cizmic, S. Babic, M. Kastelan-Macan // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2017. – Vol. 24. – P. 20521–20539.
5. Du, J. Determination of macrolides in animal tissues and egg by multi-walled carbon nanotube-based dispersive solid-phase extraction and ultra-high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry / J. Du, X. Li, L. Tian, J. Li, C. Wang, D. Ye, L. Zhao, S. Liu, J. Xu, X. Xia // *Food Chem.* – 2021. – Vol. 365. – Article 130502.

**МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИ(4-МЕТИЛ-2-ПЕНТИНА) В СРЕДЕ  
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ ДЛЯ МЕМБРАННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ CO<sub>2</sub>  
ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ**

*В.Г. Полевая<sup>1</sup>, А.М. Воробей<sup>2</sup>, О.О. Паренаго, С.М. Матсон<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук*

<sup>2</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук*

В работе впервые осуществлена поверхностная модификация пленок бромированного 1,2-дизамещенного полиацетилена, поли(4-метил-2-пентин)а (ПМП), путем введения бромида бутилимидазолия, образующегося *in situ*. Продемонстрированы принципиальная возможность и эффективность использования сверхкритических CHF<sub>3</sub> и CO<sub>2</sub> в качестве реакционной среды для реакции кватернизации бутилимидазолия бромсодержащим полимером. В результате получены мембранные материалы, сочетающие устойчивость к органическим растворителям, хорошие механические свойства и повышенную CO<sub>2</sub>-селективность при высоком уровне проницаемости. Сравнительный анализ полученных результатов позволил определить оптимальные условия процесса для эффективного выделения CO<sub>2</sub>.

Выделение диоксида углерода из природных энергоносителей и продуктов их сгорания является одной из фундаментальных экологических и энергетических проблем мирового уровня. Это связано с необходимостью снижения выбросов  $\text{CO}_2$  в атмосферу, вызванных растущим энергопотреблением, а также необходимостью очистки углеводородного топлива (например, природного и попутного газа) с целью увеличения его калорийности и предотвращения коррозии трубопроводов [1].

Альтернативу традиционным методам выделения  $\text{CO}_2$ , таким как криогенная дистилляция, физическая и химическая сорбция с помощью жидких и твердых сорбентов, может составлять мембранное газоразделение, не требующее больших энергетических затрат и использования токсичных и дорогостоящих реагентов.

Перспективным мембранным материалом для выделения углекислого газа может являться стеклообразный 1,2-дизамещенных полиацетилен, поли(4-метил-2-пентин) [ПМП], обладающий высоким уровнем газо- и паропроницаемости и хорошими механическими свойствами [2]. В то же время, недостаточная  $\text{CO}_2$ -селективность ограничивает практическое использование данного полимера в реальных процессах мембранного выделения  $\text{CO}_2$ .

В качестве возможного способа повышения  $\text{CO}_2$ -селективности полимера может рассматриваться введение различных полярных функциональных групп, наиболее значимой особенностью которых является высокое по сравнению с другими газами селективное растворение диоксида углерода в соединениях такой структуры. Таким образом, введение полярных групп в полимерную матрицу, как правило, приводит к увеличению селективности выделения  $\text{CO}_2$  из различных газовых смесей. В качестве функциональных групп мы использовали бромид N-бутилимидазолия, поскольку имидазольные соли с алкильной боковой цепью подобной длины обладают особенно высокой селективной растворимостью в них  $\text{CO}_2$  [3].

Введение бромида бутилимидазолия в полимерную матрицу осуществлялось по двухстадийной методике. Сначала была проведена реакция бромирования ПМП, а затем осуществлена кватернизация бутилимидазолия (БИ) полученным бромсодержащим полимером.

Одной из главных проблем при проведении кватернизации бромсодержащим ПМП является его нерастворимость в апротонных полярных растворителях, таких как ДМСО, ДМФ, ацетонитрил, метанол и др., в среде которых наиболее эффективно протекает реакция кватернизации. Для решения этой проблемы в качестве реакционной среды были использованы сверхкритические флюиды, а именно СК- $\text{CO}_2$  и фтороформ.

Проведение кватернизации в среде сверхкритических флюидов, обладающих

высокой проникающей способностью, может обеспечивать набухание и пластификацию полимера. Последнее, в свою очередь, приводит к увеличению скорости реакции кватернизации и способствует полноте ее протекания за счет интенсификации процессов массо- и теплопереноса. Кроме того, использование сверхкритических флюидов позволяет проводить процесс без использования токсичных и вредных для окружающей среды органических растворителей или минимизировать их использование. Дополнительным важным преимуществом является также отсутствие необходимости очистки полимера от растворителя [4]. Схема реакции представлена на рисунке 1.

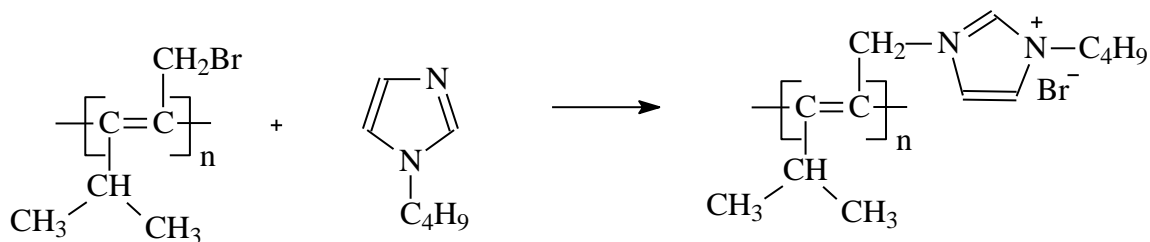


Рисунок 1 – Схема кватернизации N-бутилимидазолия бромсодержащим ПММ.

Ранее мы исследовали возможность осуществления реакции кватернизации БИ бромсодержащим ПММ с использованием различных флюидов в качестве реакционной среды. Однако, как показали наши совместные предварительные исследования [5], такая модификация имеет ограничения: при содержании более 15 мол. % кватернизованных звеньев полимер теряет растворимость в органических растворителях и существенно ухудшает механические характеристики, что делает невозможным изготовление на его основе полимерных мембран.

Поэтому модификация осуществлялась путем обработки БИ поверхности полимерных пленок на основе бромсодержащего ПММ в реакционной среде сверхкритических флюидов. Это позволило формировать слой модифицированного полимера регулируемой толщины на поверхности исходного механически прочного полимера, избегая вышеупомянутых проблем, связанных со сложностью изготовления мембран. Таким образом, процесс селективного газопереноса осуществляется лишь в тонком поверхностном слое, а регулирование количественного содержания функциональных групп в поверхностном слое позволяет достичь оптимальных параметров газоразделения.

Реакцию кватернизации проводили с использованием установки RESS/SAS производства компании WatersCorp в среде СК-CO<sub>2</sub> и CHF<sub>3</sub> при различной температуре (40-80°C) и давлении 350 бар. Результаты ИК-спектроскопии свидетельствуют, что наибольшая степень кватернизации достигается при проведении реакции в СК CHF<sub>3</sub> при

самой высокой температуре, т.е. 80°C.

Было установлено, что полученные полимеры обладают хорошими пленкообразующими свойствами, высокой термической стабильностью и превосходят исходный ПМП по CO<sub>2</sub>-селективности в 2,5-3 раза для пары газов CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> и в 2-4 раза для пары CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> при сохранении коэффициентов проницаемости на высоком уровне (~10<sup>3</sup> Баррер). Сочетание свойств полученных полимерных пленок делает их потенциальными мембранными материалами для улавливания CO<sub>2</sub> из промышленных газовых смесей, содержащих пары высших углеводородов, таких как природный и попутный газ, а также из потоков дымовых газов предприятий.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности дальнейшего развития метода поверхностной модификации ПМП функциональными группами в среде сверхкритических флюидов для создания мембранных материалов с повышенной селективностью выделения CO<sub>2</sub> из промышленных газовых смесей.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН и Государственного задания ИОНХ РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Pires J. C. M. et al. Recent developments on carbon capture and storage: an overview //Chemical engineering research and design. – 2011. – Т. 89. – №. 9. – С. 1446-1460.
- [2] Morisato A., Pinnau I. Synthesis and gas permeation properties of poly (4-methyl-2-pentyne) //Journal of membrane science. – 1996. – Т. 121. – №. 2. – С. 243-250.
- [3] Kumbharkar S. C., Bhavsar R. S., Kharul U. K. Film forming polymeric ionic liquids (PILs) based on polybenzimidazoles for CO<sub>2</sub> separation //RSC advances. – 2014. – Т. 4. – №. 9. – С. 4500-4503.
- [4] Kemmere M. F., Meyer T. (ed.). Supercritical carbon dioxide: in polymer reaction engineering. – John Wiley & Sons, 2006.
- [5] Polevaya V. G. et al. Modification of Poly (4-Methyl-2-Pentyne) in Supercritical Fluid Medium for Production of CO<sub>2</sub>-Selective Gas-Separation Membranes //Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2017. – Т. 11. – №. 8. – С. 1276-1282.

#### **ИМПРЕГНАЦИЯ ПОЛИ-D,L-ЛАКТИДА СПИНОВЫМ ЗОНДОМ ТЕМПОН В СРЕДЕ СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО СО<sub>2</sub>. ЭПР СПЕКТРОСКОПИЯ IN SITU**

*А.А. Попова, Е.Н. Голубева, О.И. Громов*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

В данной работе методом ЭПР спектроскопии *in situ* в рамках методики спинового зонда описаны кинетические особенности поведения систем PLA-скCO<sub>2</sub> в процессе импрегнации. Показана динамика распределения зонда и вращательной подвижности. Охарактеризовано распределение спинового зонда TEMPONE в системе PLA-скCO<sub>2</sub> методами сверхкритической флюидной хроматографии, показана его преимущественная сорбция полимером. Построена температурная зависимость коэффициента диффузии TEMPONE при постоянной плотности флюида ( $\rho = 298 \text{ кг/м}^3$ ). Продемонстрированы качественные отличия кинетических закономерностей импрегнации PLA в суб- и сверхкритическом CO<sub>2</sub>

На сегодняшний день пропитка полимеров для использования в медицинских целях вызывает особый интерес в связи с перспективой создания средств для доставки лекарств. Благодаря высокой проникающей способности, относительно невысокой вязкости, экологичности и способности практически полностью удаляться из обрабатываемых материалов сверхкритический диоксид углерода (скCO<sub>2</sub>) является достойной альтернативой органическим растворителям. Однако при изготовлении изделий медицинского назначения необходимо обеспечить равномерное распределение допанта по образцу. В связи с этим актуальной является задача контроля как за макроскопическими характеристиками процессов импрегнации полимеров (количество введенного вещества, скорость импрегнации), так и за микроскопическими закономерностями (локальное концентрирование, локальная подвижность, взаимодействие с функциональными группами полимера и т.д.). Одним из подходящих методов для решения данной задачи является метод ЭПР спектроскопии *in situ*, позволяющий охарактеризовать микроокружения зонда по магнитно-резонансным параметрам и форме линий в спектрах.

Работа посвящена рассмотрению процессов сверхкритической флюидной импрегнации спиновым зондом TEMPONE поли-D,L-лактида (PLA), являющегося биodeградируемым и биосовместимым полимером [1]. Коэффициенты диффузии были измерены при разных температурах с использованием оригинальной установки для *in situ* регистрации спектров ЭПР [2] в предположении соответствия массопереноса на начальном этапе импрегнации классической диффузии Фика:

$$N_t = 2N_{inf} \sqrt{\frac{Dt}{\pi l^2}} \quad (3), \text{ при } \frac{N_t}{N_{inf}} < \frac{2}{3} \quad (1)$$

где  $N_t$  и  $N_{inf}$  – количество НМС в полимере в момент времени  $t$  (с) и в равновесии

соответственно,  $l$  – величина диффузионного пути (м),  $D$  – коэффициент диффузии ( $\text{м}^2/\text{с}$ ).

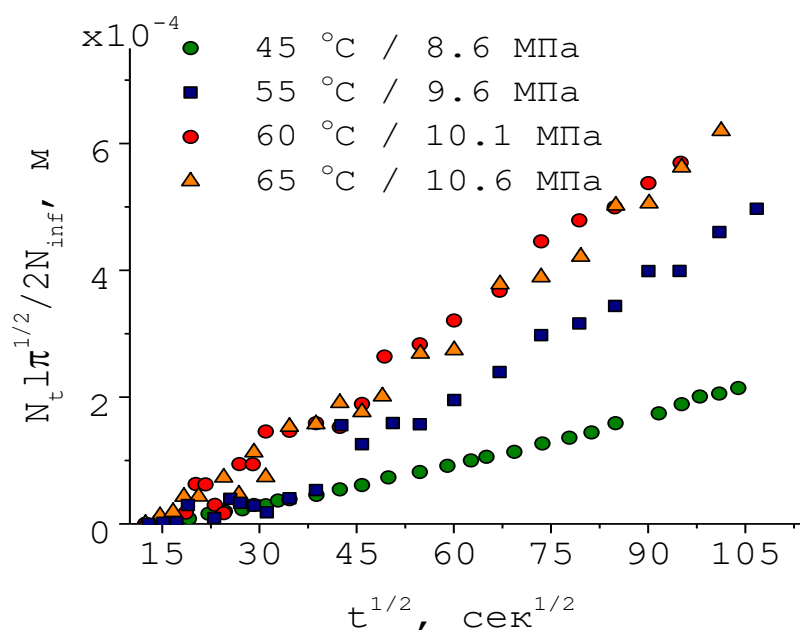


Рис.1. Кинетики диффузии спинового зонда TEMPONE в PLAстифицированном  $\text{scCO}_2$  PLA.

Кроме того, были определены константы распределения TEMPONE между полимерной и флюидной фазами методом сверхкритической флюидной хроматографии с помощью установки, описанной в работе [3]. Полученные значения свидетельствуют о предпочтительной сорбции TEMPONE полимером. Динамику вращательной подвижности зондов и распределения радикала по образцу PLA описывали из анализа и моделирования ЭПР спектров.

Проведены эксперименты по импрегнации PLA спиновым зондом TEMPONE в субкритических условиях. Продемонстрированы качественные различия в кинетических закономерностях импрегнации по сравнению с процессом в  $\text{scCO}_2$ . Спектры TEMPONE в PLA в субкритических условиях описаны, как сумма спектров двух частиц, локализованных в зонах разного типа, однако обладающих одинаковым набором параметров Спин-Гамильтониана.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] C. Vigneswaran, M. Ananthasubramanian, and P. Kandhavadi, 'Biotechnology and biomaterials for hygienic and health care textiles', in *Bioprocessing of Textiles*, Elsevier, 2014, pp. 398–433. doi: 10.1016/B978-93-80308-42-5.50008-1.
- [2] Н. В. Минаев, О. И. Громов, Е. Н. Голубева, А. Х. Воробьев, and В. Н. Баграташвили, 'РЕАКТОР ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА', *Приборы И Техника Эксперимента*, no. 2, pp. 151–153, 2019, doi: 10.1134/S0032816219020253.



[3] M. O. Kostenko, K. B. Ustinovich, and O. I. Pokrovskii, 'Online Monitoring of Adsorption onto Silica Xerogels and Aerogels from Supercritical Solutions Using Supercritical Fluid Chromatography', *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 65, no. 10, pp. 1577–1584, Oct. 2020, doi: 10.1134/S0036023620100125.

## **РАСТВОРИМОСТЬ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА МЕДИ (II) В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА**

*А.Д. Сабирова, Т.Р. Билалов.*

*ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н.Туполева-КАИ»*

Растворимость ацетилацетоната меди в сверхкритическом диоксиде углерода изучена с использованием установки циркуляционного типа, созданной на базе сверхкритической флюидной экстракционной системы R-401. Проведено сравнение полученных результатов с литературными данными. Также исследована растворимость этого комплекса на изотермах 323 К и 333 К. Рассмотрена возможность применения различных металлокомплексных соединений меди в процессе импрегнационной обработки полимерных материалов.

Перспективы прогресса в машиностроении во многом связаны с разработкой и широким применением композиционных материалов (композитов). Применение современных композитов в авиастроении дает возможность уменьшить расход топлива и увеличить грузоподъемность самолетов [1,2]. Недостатком является то, что в большинстве своем они являются диэлектриками и не способны при необходимости проводить электричество. На сегодняшний день композитные материалы, применяемые в авиастроении, покрывают тонкой металлической сеткой, но это увеличивает массу самолета и, следовательно, грузоподъемность и расход топлива. Поэтому производители стремятся разработать такие материалы, которые обладали бы лучшими электрическими свойствами. [3].

Одним из эффективных способов решения этой проблемы является процесс нанесения органо-металлического комплекса на основе меди на поверхность и в

подповерхностное пространство композитного материала в рамках сверхкритического импрегнационного процесса, который достаточно широко распространен в научных и промышленных кругах, а также хорошо изучен [3,4].

В этом процессе наиболее важен этап растворения комплекса меди в сверхкритическом флюиде [5]. Чем больше комплекса будет растворяться в единице объема флюида при данных термодинамических параметрах, тем интенсивнее будет проходить последующий процесс пропитки. Проблема в данном случае заключается в том, что, во-первых, в отличие от органических соединений металлы и их соли не растворяются в СКФ, а значит, необходимо найти комплексы на основе меди, имеющие хорошую растворимость в СКФ. Во-вторых, растворяющая способность самого флюида сильно зависит от температуры и давления, из-за чего необходимо изучать растворимость комплексов меди в широком интервале температур и давлений [6]. В целом, модификация пористых структур, в частности, полимеров в среде СКФ известна достаточно давно и широко распространена в промышленности [7, 8], она также хорошо изучена ранее на примере синтеза катализаторов [9].

Использование СКФ в качестве технологической среды для синтеза наночастиц металлов на носителях имеет много преимуществ, которые напрямую связаны с его особыми свойствами. Так, наиболее распространенный СК-СО<sub>2</sub> помимо экологических преимуществ, обладает высокой скоростью проникновения практически во все полимеры, а его воздействие приводит к различной степени наполнения и повышенной подвижности цепей полимеров, что позволяет пропитывать металлами различные полимеры [7]. Более того, степень наполнения полимера, скорость диффузии внутри его структуры и распределение металла между флюидом и полимером можно регулировать, изменяя растворяющую способность флюида, которая зависит от его температуры и давления [9].

Возвращаясь к комплексам меди и их растворимости в СК-СО<sub>2</sub>, стоит обратить внимание на работы [10, 11], в которых описано влияние различных лигандов на растворимость комплексов одного и того же металла. Применительно к меди в [11] был установлен следующий ряд увеличения растворимости её комплексов в зависимости от используемого при этом лиганда:  $\text{Cu}(\text{bzac})_2 < \text{Cu}(\text{acac})_2 < \text{Cu}(\text{tfbzm})_2 < \text{Cu}(\text{dmhd})_2 < \text{Cu}(\text{tfa})_2 < \text{Cu}(\text{thd})_2 < \text{Cu}(\text{dibm})_2 < \text{Cu}(\text{tod})_2 < \text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} < \text{Cu}(\text{hfa})_2$ . По данным [11], ацетилацетонат меди  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  является одним из наиболее изученных комплексов меди с точки зрения их растворимости в СК-СО<sub>2</sub>. Результаты исследований по растворимости  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ , опубликованные в [12-15], сведены в общий график (рис. 1).

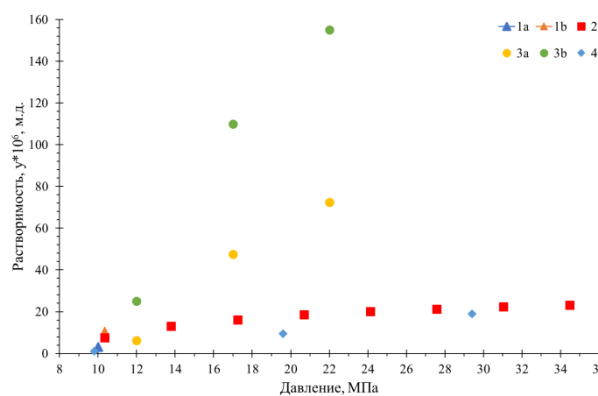


Рис. 1. Растворимость ацетилацетоната меди. 1a – 318 К, 1b – 312 К; 2 – 313 К; 3a – 423 К, 3b – 443 К; 4 – 333 К.

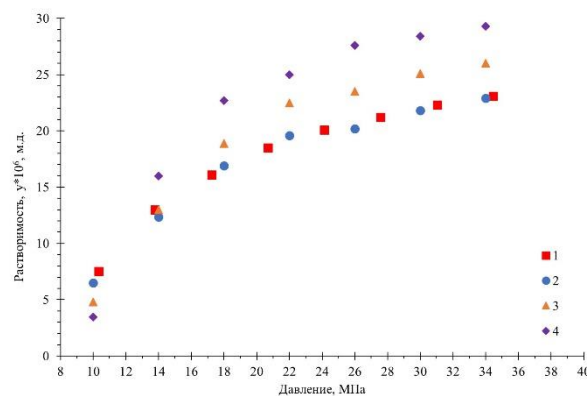


Рис. 2. Зависимость растворимости ацетилацетоната меди от давления сверхкритического флюида при T=313 К. 1 – [13], 2 – настоящая работа; 3 – настоящая работа, 323 К; 4 – настоящая работа, 333 К

Приведенные результаты свидетельствуют, что растворимость комплексов меди в СК-CO<sub>2</sub> достаточно высока, что указывают на возможность пропитки полимерных материалов комплексами на основе меди. Однако, разброс данных для некоторых комплексов, полученных разными авторами при одной и той же температуре, достаточно велик. Это обстоятельство вынудило нас провести собственную серию экспериментов по исследованию растворимости комплексов меди в СК CO<sub>2</sub> на примере ацетилацетоната меди.

Исследования проводили на экспериментальной установке циркуляционного типа, созданной на базе СКФ экстракционной системы R-401 (фирма «Reaction Engineering Ink», Южная Корея). Установка реализует динамический режим исследования и позволяет проводить измерения при температуре до 100 ОС и давлении до 40.0 МПа. Методика определения растворимости подробно описана в работах [16, 17].

Поскольку экспериментальная установка реализует динамический режим измерения растворимости, исследование проводили в два этапа. На первом этапе был определен диапазон расходов СК-CO<sub>2</sub>, при котором растворимость не изменяется. Исследования проводили при температуре 313 К и давлении 10 МПа и показали, что этот диапазон соответствует интервалу от 0.1 до 0.3 г/мин. Все дальнейшие эксперименты осуществляли при расходе газа около 0.2 г/мин, что соответствует середине полученного интервала.

На втором этапе было проведено сравнение зависимости растворимости ацетилацетоната меди от давления на изотерме 313 К, получаемой на нашей установке, с результатами, опубликованными в работе [13]. Кроме этого, дополнительно исследовали изотермы 323 К и 333 К. Результаты исследований представлены на рис. 2.

Из приведенных данных видно, что уровень растворимости ацетилацетоната меди минимум на порядок меньше растворимости более сложных по структуре комплексов. Однако, несмотря на этот факт, мы считаем  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  более перспективным при его нанесении на полимерный композитный материал для придания ему электропроводности. В первую очередь это связано с более высокой долей меди в этом комплексе по сравнению с другими, а значит, количество наносимого металла будет находиться примерно на том же уровне, как и в случае применения более сложных по структуре комплексов. Кроме того, относительная простота синтеза этого комплекса делает его более дешевым и удобным в хранении и использовании, чем его более сложные аналоги.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 19-73-10029.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мэттьюз Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Техника и технология. – М.: Техносфера, 2004. – 408 с.
2. Люкшин Б.А. Композитные материалы: учеб. Пособие // Томск: ТУСУР. 2014. 101 с.
3. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Изд. «ФЭН». Казань. 2000. 328 С. (2-ое изд. 2007. 336 С.).
4. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Раскутин А.Е., Гуняева А.Г. // Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 36-42.
5. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Харлампида Х.Э., Федоров Г.И., Сагдеев А.А., Яруллин Р.С., Якушев И.А. // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2009. Т.4. №2, С. 34-52.
6. F.M. Gumerov, B. Le Neindre, T.R. Bilalov, A.A. Sagdeev, F.R. Gabitov, Kh.E. Kharlampidi, G.I. Federov, R.S. Yarullin, I.A. Yakushev, R.F. Gallamov, A.T. Galimova, N.N. Sarimov, K.A. Sagdeev, Z.I. Zaripov, Ameer Abed Jaddoa, B.T. Burganov A.A. Zakharov Regeneration of spent catalyst and impregnation of catalyst by supercritical fluid. - New York, Nova publisher, 2016. 188 P.
7. Y.Zhang, C.Erkey. J. Supercrit. Fluids. 2006. V. 38. P. 252
8. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Изд. «ФЭН». Казань. 2000. 328 С. (2-ое изд. 2007. 336 С.).
9. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р. // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2018. Т.13. №2, С. 40-49.
10. Smart N.G, et.al. // Talanta. 1997. Vol. 44. P. 137.
11. Teoh W.H., et. al. // J. Organomet. Chem. 2013. V.724. 102
12. Guigard, S. E.; Hayward, G. L.; Zytner, R. G.; Stiver, W. H. // Fluid Phase Equil. 2001. V. 187-188. P. 233-246.
13. Lagalante, A. F.; Hansen, B. N.; Bruno, T. J.; Sievers, R. E. // Inorg. Chem. 1995. V. 34(23). P. 5781-5785.
14. M'Hamdi, R.; Bocquet, J.; Chhor, K.; Pommier, C. // J. Supercrit. Fluids 1992. V. 5(1). P. 55-9.

15. Saito, N.; Ikushima, Y.; Goto, T. // Bull. Chem. Soc. Japan 1990. V. 63(5). P. 1532-1534.
16. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р. // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2018. Т.13. №2, С. 40-49.
17. T.R.Bilalov, A.A.Zakharov, A.A.Jaddoa, F.M.Gumerov, B.Le Neindre // J. Supercrit. Fluids. 2017. Vol. 130. P. 47-55.

**ТАНДЕМНАЯ РЕАКЦИЯ ГИДРИДНОГО ПЕРЕНОСА В СИСТЕМЕ  
ИЗОПРОПАНОЛ-АЦЕТОН ПРИ КОНДЕНСАЦИИ АЦЕТОНА  
НА ТВЁРДООСНОВНОМ  $MgSnO_3$  В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

*А.Р. Саварец<sup>1,2</sup>, Т.В. Богдан<sup>1,2</sup>, А.Е. Коклин<sup>2</sup>, Н.В. Мащенко<sup>2</sup>, В.И. Богдан<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

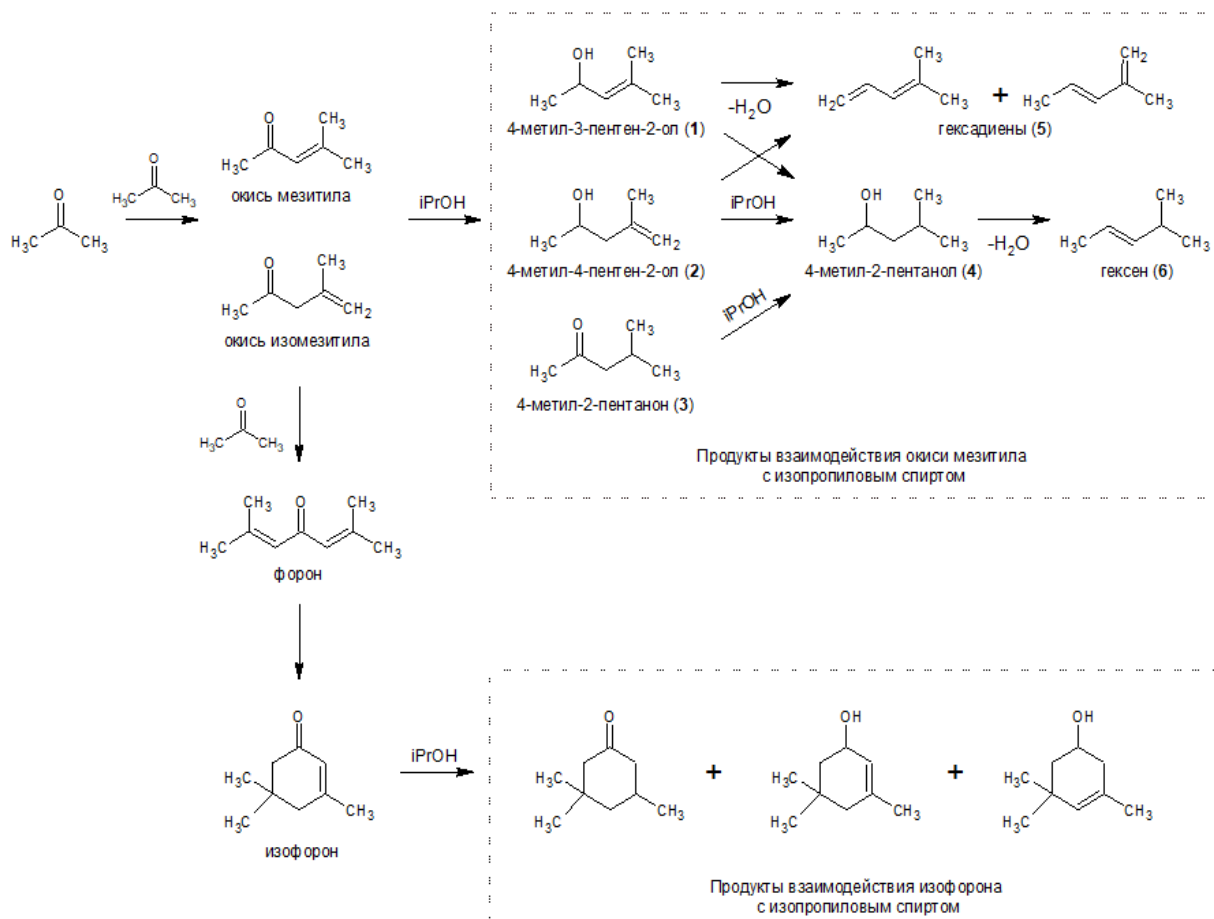
<sup>2</sup>*ФГУБОУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*

В работе представлены результаты проведения тандемной реакции гидридного переноса в системе изопропанол-ацетон в ходе конденсации ацетона при температурах 300, 350 и 400 °С на твердоосновном катализаторе  $MgSnO_3$ . Полученный катализатор  $MgSnO_3$  охарактеризован методами РФА, ТГ-ДТА, СЭМ, ПЭМ. Показано, что тандемная реакция протекает с образованием продуктов восстановления  $C=C$  и  $C=O$  связей окиси мезитила, основного продукта альдольно-кетоновой конденсации ацетона. Установлены кинетические закономерности и особенности по селективностям протекания этих гетерогенно-каталитических реакций.

В настоящее время в промышленности получение ненасыщенных спиртов гидрированием соответствующих карбонильных соединений водородом затруднительно, т.к. преимущественно происходит гидрирование двойной  $C=C$  связи, и лишь затем гидрируется карбонильная группа. Большой интерес в химическом синтезе вызывает региоселективное гидрирование карбонильной группы в присутствии других функциональных групп. Альтернативный прямому гидрированию подход заключается в восстановлении альдегидов или кетонов при переносе водорода от соединения-донора водорода (спирта) в мягких условиях в жидкой или газовой фазе [1]. В качестве восстанавливающего агента окиси мезитила в реакции конденсации ацетона был изучен

изопропиловый спирт. Целью работы является изучение возможности in-situ восстановления окиси мезитила, основного продукта альдольно-кетоновой конденсации ацетона на твердоосновном катализаторе  $MgSnO_3$ .

Катализатор  $MgSnO_3$  получен прокаливанием  $MgSn(OH)_6$  при  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . Гексагидроксистаннат магния  $MgSn(OH)_6$  синтезирован осаждением раствором  $NaOH$  из водного раствора, содержащего эквимолярные количества  $Mg(NO_3)_2$  и  $SnCl_4$ ; полученный осадок после состаривания в течение 1 суток в закрытой колбе промывали 3 раза ресуспендированием в воде и высушивали при  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . Полученный образец по данным рентгенофазового анализа является крупнокристаллическим; максимумы на дифрактограмме соотносятся с метастаннатом магния  $MgSnO_3$  ромбоэдрической сингонии, пространственная группа R-3. Кроме того, в образце  $MgSnO_3$ -750 присутствует фаза  $SnO_2$ . Катализатор в форме порошка прессовали в таблетки, гранулировали и отбирали фракцию с размером частиц  $0.14\text{--}0.25\text{ мм}$ .



**Схема 1.** Схема превращения ацетона в присутствии изопропилового спирта на катализаторе  $MgSnO_3$

Эксперименты проводили в трубчатом реакторе проточного типа из нержавеющей стали при температуре  $300, 350$  и  $400\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении  $110\text{ атм}$ . Катализатор массой  $0.20\text{ г}$  помещали в центр реактора, оставшийся объем заполняли кварцевым песком. Анализ

проводили с использованием газового хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000 с капиллярной колонкой Thermo TR-5MS. Идентификацию продуктов проводили методом хромато-масс-спектрометрии (хромато-масс-спектрометр Thermo Focus DSQ II, колонка hermo TR-5MS).

Конденсация ацетона проходит по механизму альдольно-кетоновой конденсации через диацетоновый спирт, основными продуктами являются окись мезитила, окись изомезитила, мезитилен, форон, изофорон [2]. В тандемной реакции гидридного переноса происходит восстановление продуктов конденсации ацетона по C=C и C=O связям. Схематично процесс представлен на схеме 1.

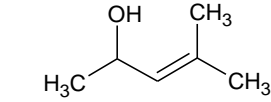
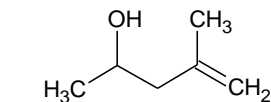
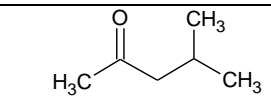
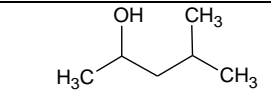
**Таблица 1** Конверсия и селективность превращения ацетона с изопропиловым спиртом на катализаторе MgSnO<sub>3</sub>

	300 °C		350 °C	
	ацетон	ацетон + <i>i</i> -PrOH	ацетон	ацетон + <i>i</i> -PrOH
Конверсия, %				
ацетон	19	21	35	33
изопропиловый спирт		7		6
Селективность, %				
окись мезитила	69	63	36	38
окись изомезитила	17	16	12	12
форон	0	2	1	1
изофорон	7	9	30	18
C <sub>6</sub> *		5		16
другие	7	6	21	17
Концентрация, мас. %				
C <sub>6</sub> *		1.03		4.06

Конверсия ацетона, изопропилового спирта и селективность реакции по продуктам конденсации и восстановления окиси мезитила при 300 и 350 °C представлены в таблице 1. Заметно, что повышение температуры в основном влияет на селективность реакции по продуктам C<sub>6</sub>\*, которые являются продукты взаимодействия окиси мезитила и окиси изомезитила с изопропиловым спиртом по C=C и C=O связям. Распределение C<sub>6</sub>\*-продуктов представлено в таблице 2. Видно, что Увеличение температуры с 300 до 350 °C увеличивает конверсию ацетона в 1.5 раза, сохраняя конверсию *i*-PrOH на прежнем уровне. Селективность по продуктам восстановления окиси мезитила и окиси изомезитила возрастает в три раза. Также заметна тенденция к

уменьшению селективности по продуктам восстановления окиси мезитила и окиси изомезитила по карбонильной связи, и увеличению по двойной С=C связи.

**Таблица 2.** Распределение С<sub>6</sub>-продуктов взаимодействия окисей мезитила и изомезитила с изопропиловым спиртом.

№	Продукт	300 °С	350 °С
1	 4-метил-3-пентен-2-ол	39.7	24.6
2	 4-метил-4-пентен-2-ол	33.6	29.3
3	 4-метил-2-пентанон	5.7	7.3
4	 4-метил-2-пентанол	0.6	0.3
5	С <sub>6</sub> Н <sub>10</sub> гексадиен	20.2	37.7
6	С <sub>6</sub> Н <sub>12</sub> гексен	0.2	0.8

Критические параметры ацетона ( $T_{кр} = 235.5$  °С,  $P_{кр} = 47$  атм) и изопропилового спирта ( $T_{кр} = 236$  °С,  $P_{кр} = 47.6$  атм) практически идентичны. Поэтому реакционная смесь при любом соотношении ацетона и изопропилового спирта находится в сверхкритическом состоянии при температуре и давлении выше 250°С и 50 атм соответственно.

Таким образом, в работе показано возможность использования тандемной реакции гидридного переноса в системе изопропанол-ацетон с образованием продуктов восстановления С=C и С=О связей окиси мезитила, окиси изомезитила и изофорона, образующихся при конденсации ацетона на катализаторе MgSnO<sub>3</sub> в сверхкритических условиях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Di Cosimo J. I., Acosta A., Apesteguia C. R. Gas-phase hydrogen transfer reduction of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated ketones on Mg-based catalysts // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2004. – Т. 222. – №. 1-2. – С. 87-96.
- [2] Вещицкий Г. А. и др. Самоконденсация ацетона на станнате стронция в сверхкритических условиях //Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2021. – Т. 16. – №. 2. – С. 57-62.



## КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ ДЛЯ ВАНАДИЕВЫХ ПРОТОЧНЫХ БАТАРЕЙ

*В.Е. Сизов, М.О. Галлямов*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, г. Москва*

В работе был представлен новый метод получения композитных мембран на основе полиолефинов и частиц диоксида кремния. В качестве среды для интеркалирования прекурсора кремнезема в полимерную матрицу использовался сверхкритический  $\text{CO}_2$ , что позволило получить равномерное распределение наночастиц  $\text{SiO}_2$  в структуре материала. Предложенный метод пропитки матрицы Celgard тетраэтоксисиланом (ТЭОС) в сверхкритическом диоксиде углерода с последующим кислотнокатализируемым гидролизом и конденсацией приводит к существенному изменению ионно-транспортных свойств мембран Celgard в водных электролитах. Это позволяет получить сепараторы, подходящие для водных электрохимических источников тока, таких как проточные водные ванадиевые окислительно-восстановительные батареи.

Увеличение потребления возобновляемой энергии требует развития устройств, которые бы позволили эффективно и дешево запасать энергию и передавать ее потребителю. Ванадиевые проточные батареи (ВПБ) могут стать такими устройствами. При использовании ВПБ получаемая мощность не зависит от запасенной энергии, а сама система является относительно дешевой [1,2].

Основной задачей развития ВПБ является разработка мембран, обладающих высокой ионной проводимостью и при этом подавляющих кроссовер ионов ванадия. Ввиду того, что в настоящее время в основном используются фторированные мембраны Нафион, стоимость которых составляет до 40% от стоимости всей системы, актуальной задачей видится упрощение и удешевление мембран.

Мы предложили подход, который заключается в использовании простейшей пористой полиолефиновой пленки типа Celgard, который используется в литиевых аккумуляторах. К сожалению, размер пор  $\sim 40\text{-}100\text{ нм}$  не может обеспечить требуемой селективности по ионам, а изначальная гидрофобность самой матрицы затрудняет ее использование в системах с водным электролитом. Однако, внедрение частиц диоксида

кремния позволяет решить обе проблемы: кремнезем является гидрофильным, при этом заполнение крупных пор матрицы его частицами позволяет механически подавлять кроссовер ионов ванадия через матрицу.

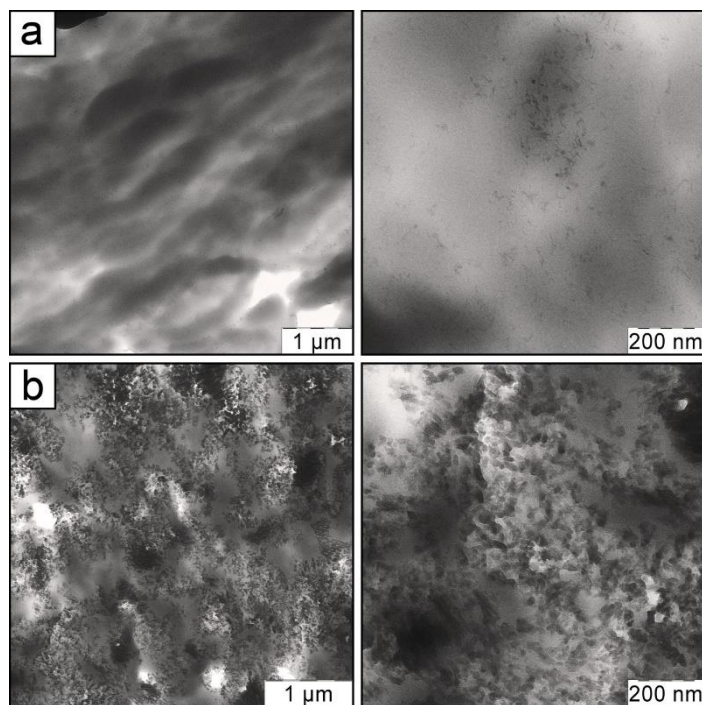


Рисунок 1. Снимки ПЭМ образцов полиолефиновой пленки с осажденными частицами кремнезема в разных концентрациях, (a) и (b).

Использование сверхкритического  $\text{CO}_2$  в качестве среды для растворения и распространения прекурсора кремнезема позволило получить неорганическую фазу по всему объему полимерной матрицы. В результате удалось оптимизировать транспортные свойства пленки, существенно повысив селективность  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{VO}^{2+}$ . Полученные композиты были протестированы в ячейке ванадиевой проточной батареи, по результатам чего можно сделать вывод о возможности реального применения полученных мембран.

Полученные данные позволяют сделать вывод о принципиальной возможности получения высоких характеристик мембран на основе простых и дешевых полиолефиновых матриц.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, J. González-García, D.A. Szánto, F.C. Walsh, J. Power Sources 160 (2006) 716.
- [2] Z. Yang, J. Zhang, M.C.W. Kintner-meyer, X. Lu, D. Choi, J.P. Lemmon, Chem. Rev. (2011) 3577.

Исследование было проведено в рамках проекта РФФ 21-13-00143

## АЛЬДОЛЬНО–КРОТОНОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ АЦЕТОНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ НА КАТАЛИЗАТОРЕ BaSnO<sub>3</sub>

П.А. Красников<sup>1</sup>, А.В. Смирнов<sup>1,2</sup>, Т.В. Богдан<sup>1,2</sup>, А.Е. Коклин<sup>2</sup>, Н.В. Мащенко<sup>2</sup>,  
В.И. Богдан<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

<sup>2</sup>ФГУБОУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

Развитие современной химической промышленности направлено на создание экологически чистых эффективных гетерогенно-каталитических процессов, в том числе с использованием сверхкритических технологий. Использование образцов станната бария, полученных прокаливанием BaSn(OH)<sub>6</sub> при 450 и 750 °С, в качестве катализаторов альдольно-кродоновой конденсации ацетона в сверхкритическом состоянии при температуре 300-400 °С и давлении 110 атм позволяет преодолеть проблему дезактивации катализатора и получать ценные химические продукты с высокой селективностью (при 300 °С – 87% по окиси мезитила, при 400 °С – 36% по α-изофору). Образцы катализатора, синтезированные при разных температурах, показывают различную каталитическую активность и селективность при 400 °С, и близкую – при 300 °С.

Ацетон является стехиометрическим побочным продуктом кумольного метода получения фенола. Самоконденсация ацетона открывает путь к производству ценных растворителей: окиси мезитила, форона и изофорона (рис. 1). В классическом варианте альдольно-кродоновая конденсация ацетона идет в присутствии значительных количеств гомогенных катализаторов - щелочных растворов NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub> [1]. Реализация процесса конденсации в таком варианте создает большие экологические проблемы, связанные с утилизацией отработанных щелочных растворов. В качестве альтернативного и более экологически безопасного процесса для реакции альдольно-кродоновой конденсации ацетона используют гетерогенные катализаторы: оксид магния и смешанные оксиды Mg-Al и Mg-Zr [1]. Проблема таких катализаторов заключается в их быстрой дезактивации. В настоящее время одним из подходов к решению проблемы закоксовывания гетерогенного катализатора является использование сверхкритических флюидов как в качестве реагентов, так и в качестве среды проведения реакции [2].



450 и 750 °С в течение 4 часов. Полученные образцы далее обозначены как  $\text{BaSnO}_3\text{-450}$  и  $\text{BaSnO}_3\text{-750}$ .

Каталитический эксперимент был проведен в трубчатом реакторе проточного типа из нержавеющей стали (внутренний диаметр 4 мм). Схема каталитической установки приведена на рис. 2. Катализатор массой 0.2 г (размер частиц 0.14–0.25 мм) помещали в центр реактора, оставшийся объем заполняли кварцевым песком. Скорость подачи ацетона составляла  $0.25 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$ , что соответствует  $59 \text{ г}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{гкат}^{-1}$ . Нагрев реактора осуществляли в токе ацетона. Продукты реакции собирали в ловушке (пробы отбирали каждые 30 мин), и далее анализировали на газовом хроматографе Хроматэк Кристалл-5000 с капиллярной колонкой Thermo TR-5MS. Идентификацию продуктов проводили методом хромато-масс-спектрометрии с использованием прибора Thermo Focus GC - DSQ II с капиллярной колонкой Thermo TR-5MS.

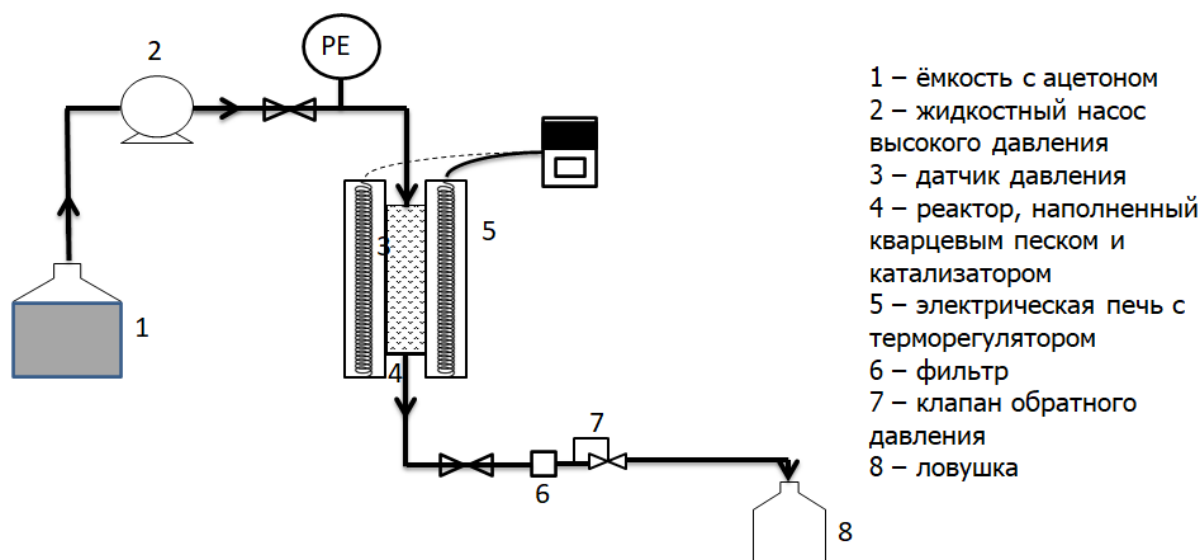


Рис. 3. Схема каталитической установки

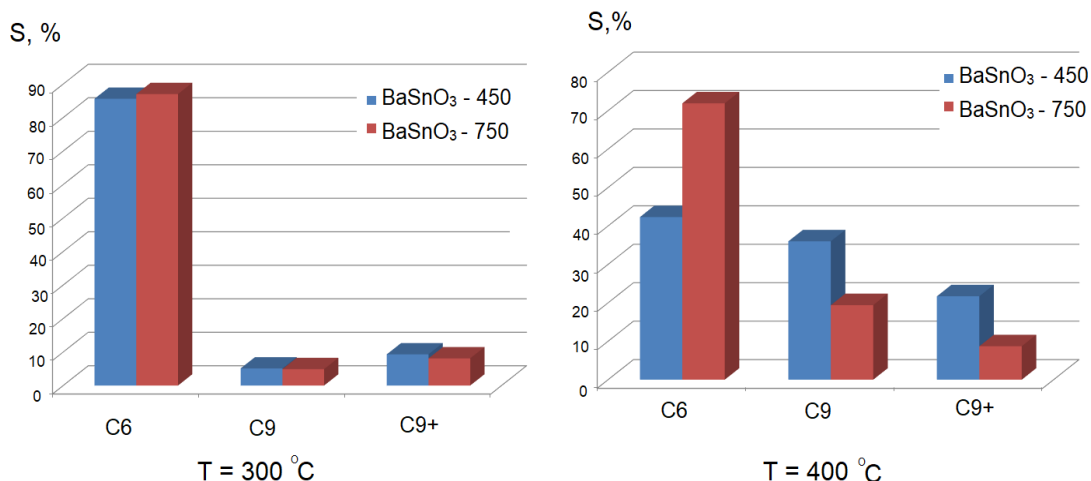


Рис. 4. Селективность реакции альдольной конденсации ацетона на катализаторах BaSnO<sub>3</sub>-450 и BaSnO<sub>3</sub>-750 при 300 °С и 400 °С и давлении 110 атм.

Эксперимент продолжался в течение 2 часов, данные по конверсии и селективности получены через 30, 60 и 120 минут. Отмечается, что конверсия ацетона незначительно уменьшается в течение эксперимента, при этом конверсия для образца BaSnO<sub>3</sub>-450 выше, чем для BaSnO<sub>3</sub>-750. При 300 °С для образца BaSnO<sub>3</sub>-450 конверсия составляет 10-12% , тогда как для BaSnO<sub>3</sub>-750– порядка 5-8%. При 400 °С конверсия возрастает до 46 % на BaSnO<sub>3</sub>-450 и 33 % на BaSnO<sub>3</sub>-750. На рис. 3 представлены данные сравнения селективности катализаторов при разных температурах. Для образцов BaSnO<sub>3</sub>-450 и BaSnO<sub>3</sub>-750 селективность по изомерным окисям мезитила достигает 87% при 300 °С. При 400 °С селективность по окиси мезитила для BaSnO<sub>3</sub>-750 уменьшается до 70% с увеличением селективности по форонам до 25%. При 400°С для BaSnO<sub>3</sub>-450 заметно растет селективность по форонам (в частности, до 32% для α-изофорона) и падает селективность по окисям мезитила.

Таким образом, синтезированные образцы BaSnO<sub>3</sub>-450 и BaSnO<sub>3</sub>-750 проявляют разную активность в реакции, что мы можем связать с их структурными различиями. Структура катализаторов исследовалась методами РФА, ПЭМ, ДСК и обсуждается в докладе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] G.S. Salvarati, K.V. Ramanamurty, M. Janardanao, *J. Mol. Catal.*, 1989, **54**, 9, DOI: 10.1016/0304-5102(89)80134-8
- [2] Е.С. Алексеев, А.Ю. Алентьев, А.С. Белова и др., *Успехи химии*, 2020, **89**, 1337; DOI: 10.1070/RCR4932
- [3] Г.А. Вещицкий, А.В. Смирнов, Н.В. Мащенко, А.Е. Коклин, В.И. Богдан, *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*, 2021, **2**, 57; DOI: 10.34984/SCFTP.2021.16.2.007

[4] А. Е. Коклин, Г. М. Хасянова, Л. М. Глухов, В. И. Богдан, *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2017, **66** (3), 488; 10.1007/s11172-017-1760-5

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ В СКСО<sub>2</sub> В ПРИСУТСТВИИ АЭРОГЕЛЯ

*В.В. Соборнова, К.В. Белов, И.А. Ходов, М.Г. Киселев*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии  
растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново*

В последние годы применение сверхкритических флюидных технологий (СКФТ) становится все более востребованным при создании и модификации лекарственных веществ. В данной работе представлены результаты применения современных спектральных подходов (ЯМР) к исследованию конформационного поведения малых молекул лекарственных соединений в среде скСО<sub>2</sub> в присутствии аэрогеля в качестве носителя.

Аэрогели – мезопористые структуры на основе диоксида кремния обладающие уникальными свойствами. Сверхлегкие материалы (минимальная плотность – 1кг/м<sup>3</sup>) с высокой удельной площадью поверхности и пористостью (95%-99% от общего объема), низкой теплопроводностью и рядом других свойств, благодаря которым они нашли применение в самых разнообразных сферах науки, таких как биология, химия, а также медицина и фармацевтика [1,2]. Способность аэрогеля сорбировать растворы различных соединений, делает их уникальными носителями пригодными к использованию при разработке лекарств с пролонгированным действием [3]. В настоящее время в качестве растворителей при импрегнации лекарственных соединений все чаще используются сверхкритические флюиды (СКФ), в частности, сверхкритический диоксид углерода (скСО<sub>2</sub>) из-за ряда его свойств, таких как: низкая вязкость и умеренные критические параметры состояния [4]. Разработка подхода и последующее исследование конформационных равновесий лекарственных соединений в фазе скСО<sub>2</sub> в присутствии аэрогеля на основе диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>) является актуальной задачей в настоящее

время.

В данной работе в качестве объекта исследования был выбран представитель ряда фенаматов - мефенамовая кислота (МК) (2-[(2,3-диметилфенил) амино] бензойная кислота). Исследуемое соединение применяется в медицине как жаропонижающее и обезболивающее средство (рисунок 1).

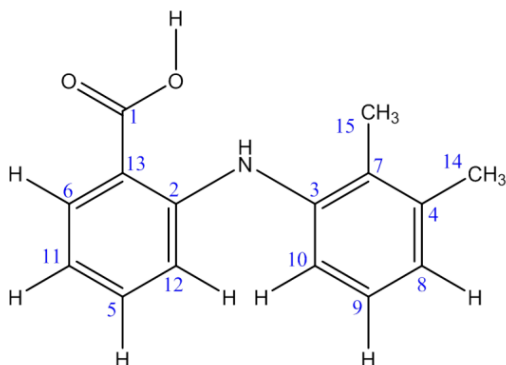


Рисунок 1. Химическая структура молекулы 2-[(2,3-диметилфенил) амино] бензойной кислоты

Известно, что данное соединение имеет две полиморфные формы MEF I и MEF II [5], в которых молекулы МК имеют различные конформации [6]. Таким образом, целью настоящей работы определение параметров конформационного равновесия молекул мефенамовой кислоты, что, безусловно, будет иметь высокий потенциал для фармакологии.

Для достижения поставленной цели методом спектроскопии ЯМР в среде сверхкритического диоксида углерода ( $scCO_2$ ) будут изучены образцы мефенамовой кислоты в присутствии аэрогеля из диоксида кремния. На основе комплексного подхода, включающего в себя метод ядерного эффекта Оверхаузера (2D NOESY) и квантово-химических расчетов получены значения относительных интегральных интенсивностей кросс-пиков из спектров NOESY, рассчитаны скорости кросс-релаксации, определены конформационно зависимые расстояния в структуре молекулы и получено однозначное процентное распределение конформеров молекулы мефенамовой кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 22-13-00257).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Tong L. et al. Assembly of silica nanowires on silica aerogels for microphotonic devices // Nano Lett. 2005. Vol. 5, № 2. P. 259–262.
- [2] Pierre A.C., Rigacci A. SiO<sub>2</sub> Aerogels // Aerogels Handbook. Springer New York, 2011. P. 21–45.
- [3] Rybaltovskii A.O. et al. Spectroscopic investigations of nanoporous SiO<sub>2</sub> impregnated



with Ag  $\beta$ -diketonates from supercritical solution of carbon dioxide // Opt. Mater. (Amst). Elsevier B.V., 2011. Vol. 34, № 1. P. 169–174.

[4] Saadati Ardestani N., Amani M., Moharrery L. Determination of Anthraquinone Violet 3RN solubility in supercritical carbon dioxide with/without co-solvent: Experimental data and modeling (empirical and thermodynamic models) // Chem. Eng. Res. Des. Elsevier, 2020. Vol. 159. P. 529–542.

[5] Lee E.H., Byrn S.R., Pinal R. The solution properties of mefenamic acid and a closely related analogue are indistinguishable in polar solvents but significantly different in nonpolar environments // J. Pharm. Sci. John Wiley and Sons Inc., 2012. Vol. 101, № 12. P. 4529–4539.

[6] Lozano J.J. et al. Conformational analysis of the antiinflammatory fenamates: a molecular mechanics and semiempirical molecular orbital study // J. Mol. Struct. THEOCHEM. Elsevier, 1995. Vol. 335, № 1-3. P. 215–227.

## **ОСОБЕННОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ ПЕНТАЦИКЛИЧЕСКИХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ В УСЛОВИЯХ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

*Д.И. Фалёв, Д.В. Овчинников, И.С. Воронов, А.В. Фалёва, Н.В. Ульяновский,  
Д.С. Косяков.*

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
г. Архангельск.*

Изучены особенности разделения биологически активных вторичных метаболитов растений - пентациклических тритерпеноидов (ПЦТТ) в условиях сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ). Наилучшие результаты (время анализа 7 мин в режиме изократического элюирования) были достигнуты на неподвижной фазе HSS C18 SB с использованием подвижной фазы диоксид углерода – изопропанол (8%), обеспечивающей решающий вклад полярных взаимодействий в удерживание аналитов. Благодаря комбинации СФХ с ХИАД-МС/МС разработан новый, быстрый и чувствительный метод определения ПЦТТ в биомассе растений.

Изучение особенностей разделения десяти ПЦТТ (фриделина, лупеола,  $\beta$ -амирина,  $\alpha$ -амирина, бетулина, эритродиола, уваола, бетулиновой, олеаноловой и урсоловой кислот) было сосредоточено на шести обращенных неподвижных фазах на основе диоксида кремния. Предварительные эксперименты показали, что наилучшее разделение исследуемых ПЦТТ было достигнуто на неподвижной фазе HSS C18 SB.

Варьирование температуры и обратного давления не оказали существенного влияния на разделение ПЦТТ на колонке HSS C18 SB. Важнейшим параметром, влияющим на удерживание и селективность в СФХ, является содержание органического модификатора (соразтворителя) в подвижной фазе на основе диоксида углерода. Полное разделение аналитов, при использовании метанола, достигается только при высоких значениях коэффициентов удерживания ( $k > 40$ ). Для преодоления этой проблемы метанол в качестве модификатора подвижной фазы был заменен на менее полярный изопропанол.

Использование изопропанола позволяет реализовать преимущественно нормально-фазовый механизм разделения. А оптимальными параметрами разделения десяти ПЦТТ являются: HSS C18 SB, подвижная фаза диоксид углерода с изопропанолом (8%), скорость элюирования - 1,5 мл/мин, температура – 25 °С и обратное давление - 150 бар (Рисунок 1).

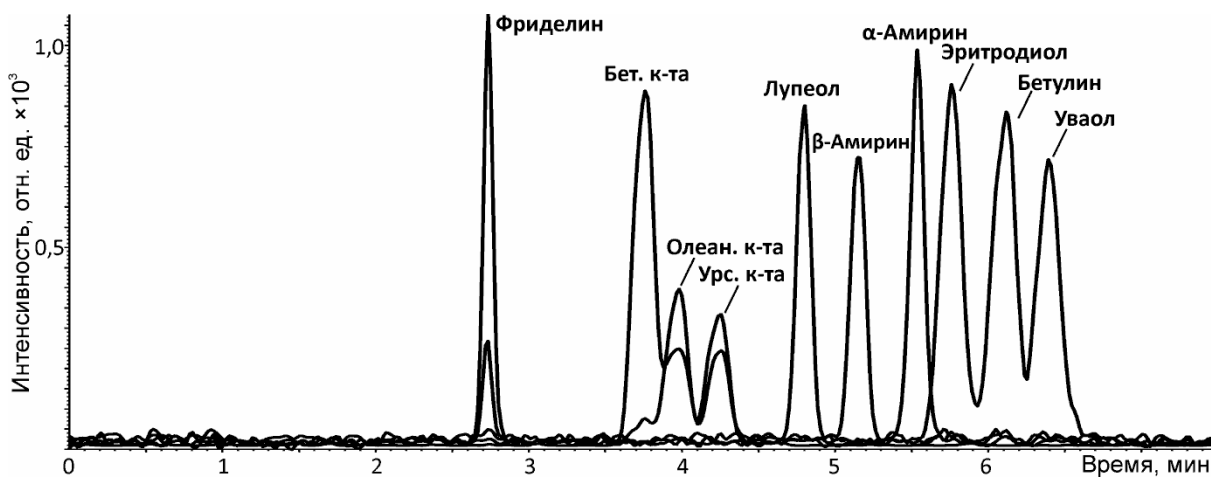


Рисунок 1. СФХ-ХИАД-МС/МС хроматограмма модельной смеси ПЦТТ.

Благодаря комбинации СФХ с ХИАД-МС/МС разработан новый, быстрый и чувствительный метод одновременного определения десяти ПЦТТ в биомассе растений. Разработанный метод был валидирован и апробирован при анализе наружного слоя коры березы (*Betula pendula*), корня солодки (*Glycyrrhiza glabra*), а также кожуры брусники (*Vaccinium vitis-idaea*), клюквы (*Vaccinium oxycoccos*) и яблока (*Malus domestica* «Golden Delicious» и *Malus domestica* «Red Delicious»). В качестве метода пробоподготовки использовали субкритическую экстракцию метанолом [1]. В образцах растительного сырья присутствуют все аналиты в широком диапазоне концентраций (0,0041–250 мг/г).

Полученные результаты могут быть использованы при создании функциональных и композитных материалов для биомедицины и фармации.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и

высшего образования РФ (проект государственного задания FSRU-2021-0009).

В работе использовалось оборудование ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D.I. Faley, D.S. Kosyakov, N.V. Ul'yanovskii, D.V. Ovchinnikov, S.L. Shestakov. Subcritical extraction of birch bark pentacyclic triterpenes // Russian Chemical Bulletin. — 2017. — 66. — P. 875-881.

### **МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОЦЕССА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЛЮМИНОФОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЭРОГЕЛЕЙ**

*А.В. Шиндряев, А.Е. Лебедев, Е.Н. Сулова, Э.В. Голубев*

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

С использованием программного пакета CHEMCAD для процесса сверхкритической сушки при получении люминофорных материалов на основе аэрогелей разработана математическая модель. Проведены расчеты по уравнениям модели, построенной в среде CHEMCAD и исследовано влияние различных параметров на энерго- и ресурсосбережение процесса. По полученным данным проведен анализ энергетических затрат на проведение процесса сверхкритической сушки. На основе математической модели определен энерго- и ресурсоэффективный способ технологического оформления процесса сверхкритической сушки. Установлено уменьшение энергетических затрат технологической схемы с использованием тепла после компримирования.

Одной из наиболее актуальных проблем энергосбережения является эффективность источников света. В настоящее время ведется активный поиск высокоэффективных осветительных приборов и новых люминесцентных материалов [1, 2]. Аэрогели представляет собой твердый материал с низкой плотностью, высокой удельной поверхностью и высокой пористостью [3]. Благодаря своим структурным особенностям аэрогели могут быть использованы в качестве высокоэффективных

носителей активных веществ, в том числе люминофоров, что показано на рисунке 1.

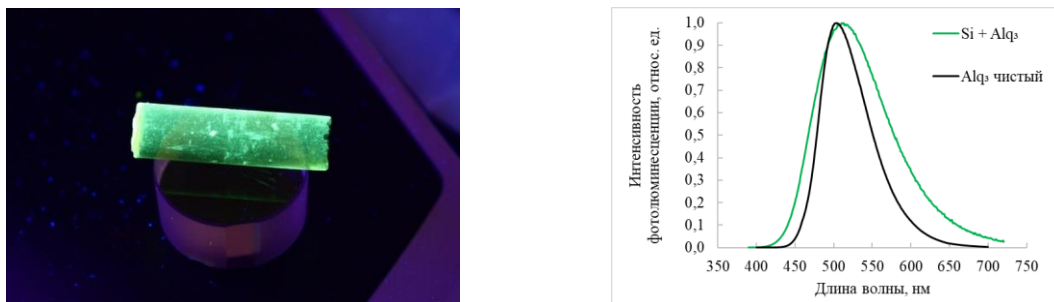


Рисунок 1 – Образец люминесцентного аэрогеля и сравнение спектров фотолуминесценции металлоорганического люминофора и гибридного материала на основе матрицы аэрогеля

Согласно исследованию [4], получение люминофорных материалов на основе аэрогелей состоит из следующих этапов: получение геля, внедрение металлоорганического люминофора в структуру геля и сверхкритическая сушка материала. Сушка является наиболее важным этапом. В ходе данного процесса происходит удаление растворителя из пор геля без структурных изменений каркаса.

Применение системного подхода к технологическому проектированию химико-технологических процессов предполагает решение совокупности различных задач, связанных с анализом, оптимизацией и синтезом технологических схем производств [5]. Важнейшая роль при этом отводится универсальным программам для моделирования [6], которые дают возможность успешно решать данные задачи. В данном исследовании для расчета энергоэффективности процесса сверхкритической сушки люминофорных материалов на основе аэрогелей используется программный пакет CHEMCAD. Он представляет собой инструментальное средство моделирования химико-технологических процессов для решения задач исследования и проектирования химико-технологических систем. Данный пакет включает в себя средства статического моделирования основных процессов, основанных на фазовых и химических превращениях, а также средства для расчета геометрических размеров и конструктивных характеристик основных аппаратов, и оценки стоимости оборудования.

На рисунке 2 приведена технологическая схема процесса сверхкритической сушки люминофорных материалов на основе аэрогелей, построенная в среде CHEMCAD. Также на данном рисунке приведена модернизированная технологическая схема с использованием тепла после компримирования, целью которой является увеличение энергоэффективности процесса сушки.

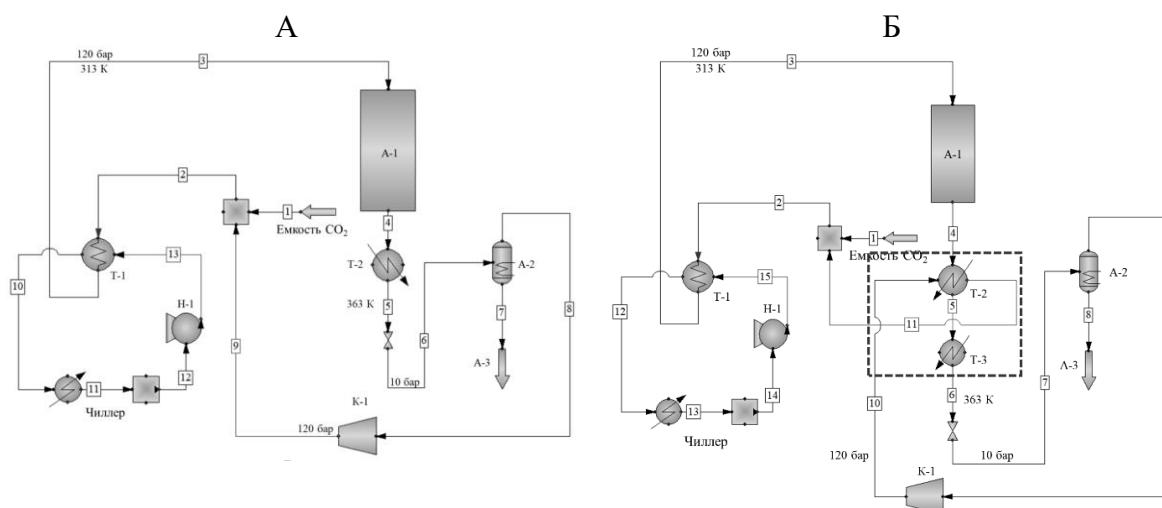


Рисунок 2 – Технологические схемы процесса сверхкритической сушки люминофорных материалов на основе аэрогелей: А – исходная, Б – модернизированная. А-1 – аппарат высокого давления; А-2 – сепаратор; А-3 – емкость для хранения растворителя; К-1 – компрессор; Н-1 – насос хладагента; Т-1 – конденсатор; Т-2, Т-3 – теплообменники

Расчет технологических схем происходит с использованием стандартных соотношений и моделей, заложенных в программный пакет. Результатом моделирования являются рассчитанные значения потоков технологической схемы и характеристики единиц оборудования. По полученным данным рассчитываются энергозатраты, необходимые для осуществления процесса сверхкритической сушки, рассчитанных по результатам моделирования исходной технологической схемы (рисунок 2-А) и модернизированной схемы с использованием тепла после компримирования (рисунок 2-Б). Проводится сравнение затрачиваемой мощности по каждой единице оборудования технологических схем. Данные приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты расчета энергетических затрат

Наименование оборудования	Затрачиваемая мощность, кВт	
	Исходная схема	Схема с использованием тепла после компримирования
Насос Н-1	0,847	0,847
Компрессор К-1	4,016	4,016
Теплообменник Т-2	6,809	-
Теплообменник Т-3	-	3,511
Чиллер	7,400	6,090
Всего	19,072	14,464

Исходя из полученных данных, следует вывод о том, что эффективное использование тепла после компримирования очень выгодно сказывается на ведении процесса сверхкритической сушки. Показано снижение энергетических затрат на осуществление процесса более чем на 24 %, что сильно сказывается на уменьшении экономических затрат на весь процесс получения люминофорных материалов на основе

аэрогелей. Такой результат дает возможность применять модернизированную технологическую схему, либо комбинировать представленное технологическое решение с другими, повышающими эффективность ведения процесса. Таким образом, в рамках данного исследования наглядно показано успешное применение подхода математического моделирования при получении люминофорных материалов на основе аэрогелей.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России, FSSM–2020–0003.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. Mertens, The Oled Handbook, A Guide to OLED Technology, Industry and Market, Lulu Press, Inc, 2019, 2019.
2. S. Franky, in: S. Franky (Ed.), Organic Electronics: Materials, Processing, Devices and Applications, Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2010.
3. M.A. Aegerter, N. Leventis, M.M. Koebel (Eds.), Aerogels Handbook, 2011, <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7589-8>. Springer New York, New York, NY.
4. A. Lebedev, E. Suslova, K. Runina, A. Khomyakov, M. Zykova, O. Petrova, R. Avetisov, D. Shepel, A. Astafiev, N. Menshutina, I. Avetisov. New efficient lighting device. Part 1. hybrid materials based on inorganic aerogel and metal-organic phosphor. Journal of Solid State Chemistry. 2021. V. 302.
5. Кафаров В.В., Мешалкин В.П. Анализ и синтез химикотехнологических систем: Учебник для вузов. – М.:Химия, 1991. - 432 с.
6. CHEMCAD User Guide. – Texas; Chemstations Inc., 2020. – 158 p.

#### УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ: УДОБНЫЙ РЕАГЕНТ И РАСТВОРИТЕЛЬ

*Р.О. Бурлуцкий<sup>1</sup>, Д.М. Гук<sup>1</sup>, Ю.М. Панов<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва*

*<sup>2</sup>ФГБУ «НМИЦ Эндокринологии» Минздрава России, г. Москва*

Углекислый газ в сверхкритическом состоянии может выступать в качестве реагента и растворителя одновременно, что открывает широкие возможности для его использования в органическом синтезе. Переход от классических растворителей к CO<sub>2</sub> позволяет облегчить выделение продукта и уменьшить количество отходов. В рамках данной работы углекислый газ рассматривается как источник карбонильных функциональных групп: карбаминовых кислот, неустойчивых при атмосферном давлении и комнатной

температуре, и устойчивых циклических производных угольной кислоты.

Сверхкритический  $\text{CO}_2$  можно использовать для циклизации ариламинов (Схема 1). В качестве катализаторов нами предложены соединения олова (II): 2-этилгексаноат олова и оксид олова [1], которые отличаются от ранее использованных  $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{WO}_4$  и  $(\text{DBUH})\text{OAc}$  доступностью и дешевизной и не требуют дополнительного использования органических растворителей.

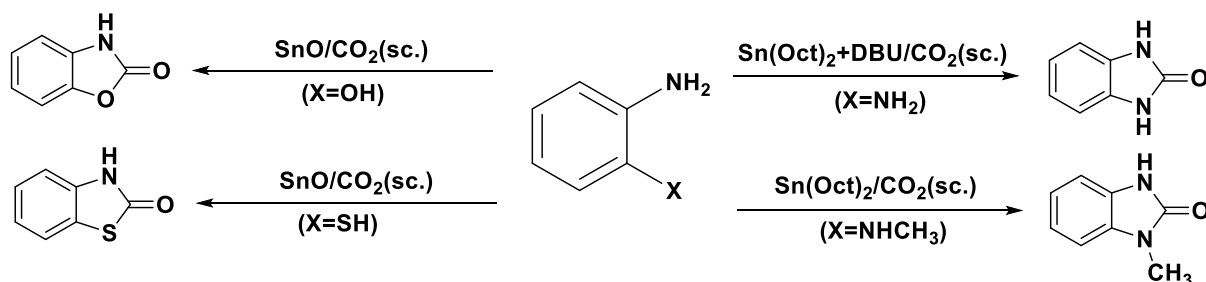


Схема 1. Реакции гетероциклизации с использованием  $\text{CO}_2$  и оловосодержащего катализатора.

С другой стороны, аддукты  $\text{CO}_2$  с некоторыми аминами образуются обратимо – это находит применение в органическом синтезе для постановки защитных групп (Схема 2). В среде жидкого и сверхкритического  $\text{CO}_2$  алифатические амины образуют карбаминные кислоты, неустойчивые при атмосферном давлении. Поскольку ароматические амины не образуют аналогичных производных (при комнатной температуре и давлении ниже 65 атм), в среде  $\text{CO}_2$  удастся провести ацилирование менее реакционноспособной алифатической аминогруппы [2]. Аналогичная реакция в классическом растворителе приводит к другим продуктам.

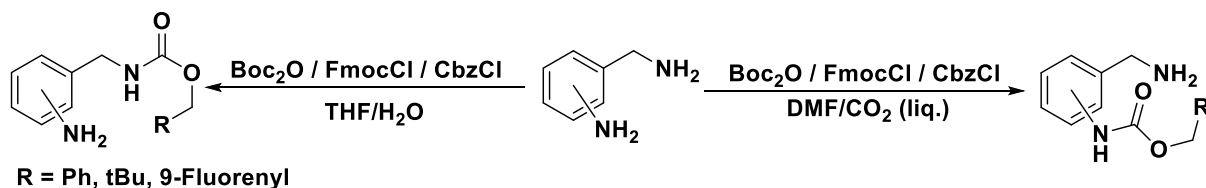


Схема 2. Обращение региоселективности реакций ацилирования при использовании  $\text{CO}_2$  в качестве растворителя.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю.М. Панов, Л.В. Эрхова, А.Г. Балыбин, Д.П. Крутько, Д.А. Леменовский. Циклизация о-фенилендиамина и о-замещенных анилинов с диоксидом углерода в сверхкритическом состоянии. Диоксид углерода как реагент для селективной защиты в диаминах с различной основностью аминогрупп // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. — 2019. — Т. 14, № 2. — С. 31-39.
2. A. G. Balybin, Y. M. Panov, L. V. Erkhova, D. A. Lemenovskii, D. P. Krut'ko. Selective

## СУБКРИТИЧЕСКАЯ ЭКСТРАКЦИЯ МАКРОЛИДНЫХ АНТИБИОТИКОВ ИЗ АКТИВНОГО ИЛЕ

*И.С. Воронов, Д.И. Фалёв, Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков*

*Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северный  
(Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова*

Макролиды, являясь лидерами по потреблению антибиотиков в мире, поступая со сточными водами, накапливаются в активном иле, который широко используется на очистных сооружениях, тем самым возрастают риски загрязнения окружающей среды.

В данном исследовании предлагается подход к определению макролидных антибиотиков в активном иле методом субкритической экстракции и хромато-масс-спектрометрии, характеризующийся пределами обнаружения от 0,08 нг/г до 5,5 нг/г.

Использование смеси метанол : вода в соотношении 75:25 % в качестве экстрагента при температуре 125 °С позволило достичь наивысшей степени извлечения. В активном иле Архангельских очистных сооружений обнаружены макролиды с содержанием от 0,22 нг/г до 1518 нг/г.

В настоящее время потребление фармацевтических препаратов в значительной степени возросло, и поэтому в поверхностных и сточных водах постоянно обнаруживаются различные типы остатков фармацевтических препаратов в относительно низких концентрациях. При этом наибольшее потребление антибиотиков в мире приходится на макролидные антибиотики. Стоит отметить, что потребление антибиотиков особенно выросло в период пандемии Covid-19 [1].

Наличие макролидов в природных объектах оказывает неблагоприятное воздействие на окружающую среду и здоровье человека, а также способствует развитию генов устойчивости у бактерий к воздействию данных антибиотиков.

Для более полной оценки наличия и судьбы противомикробных препаратов в



очистных сооружениях необходимо также и определять их содержание в активном иле, который широко применяется для биологической очистки сточных вод.

Поэтому целью данной работы является разработка подхода к определению макролидных антибиотиков в активном иле методами субкритической экстракции и высокоэффективной жидкостной хроматографии – тандемной масс-спектрометрии.

Для оптимизации экстракции были протестированы различные экстракционные растворители: метанол 100%; метанол : вода (75:25%); метанол : вода (50:50%); различные температуры: 75 °С, 100 °С, 125 °С.

Анализ содержания макролидных антибиотиков в полученных экстрактах проводили методом высокоэффективной хроматографии – тандемной масс-спектрометрии (ВЭЖХ-МС/МС) в режиме мониторинга заданных реакций (МЗР).

Результаты исследований влияния природы растворителя и температуры представлены на рисунке 1.

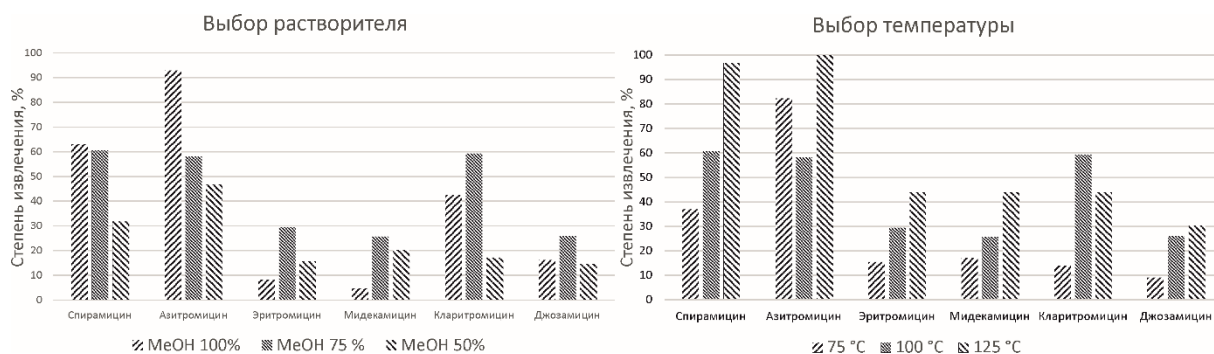


Рисунок 1 – Извлечение макролидов (%) из активного ила различными субкритическими растворителями (Т =100 °С) и при различных температурах (Растворитель – метанол : вода 75:25%) (2 цикла экстракции, Р=0,95, n=2).

Так, в данной работе удалось оптимизировать подход к извлечению макролидов из активного ила. Однако степень извлечения джозамицина, оказалась достаточно низкой, поэтому требуются дальнейшие исследования.

Используя оптимальные условия, определенные в пункте, была проведена экстракция макролидов из образца активного ила, отобранного на муниципальных очистных сооружениях г. Архангельска. Содержание макролидов было определено методом высокоэффективно жидкостной хроматографии – тандемной масс-спектрометрии (ВЭЖХ-МС/МС). Хроматограмма анализируемого образца активного ила представлена на рисунке 2.

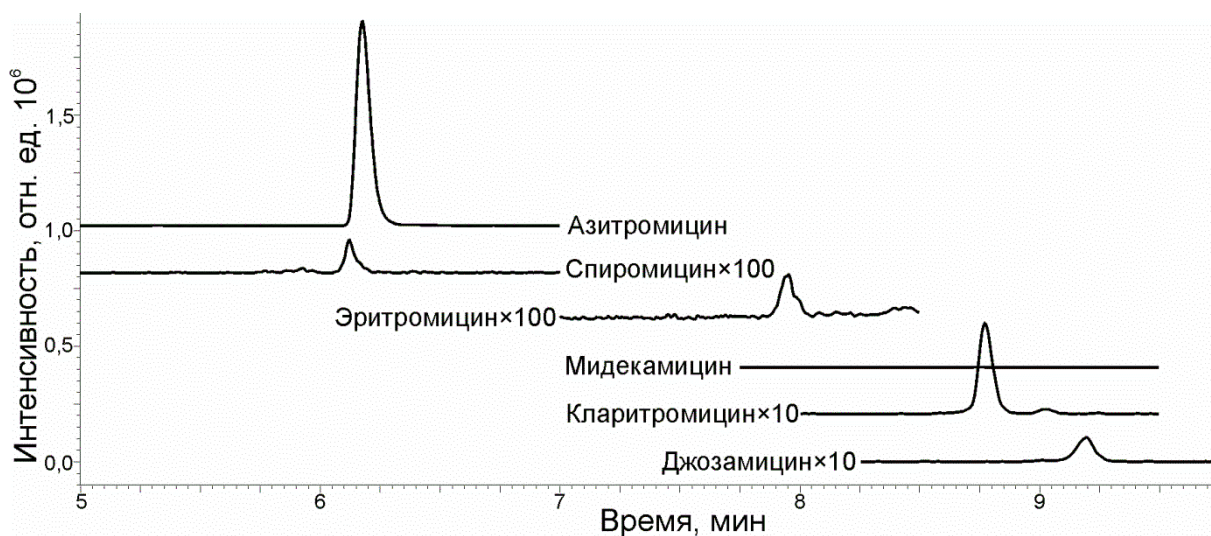


Рисунок 2 – ВЭЖХ-МС/МС хроматограмма модельной смеси макролидов, полученная в режиме МЗР

В активном иле Архангельских очистных сооружений обнаружены макролиды с содержанием от 0,22 нг/г до 1518 нг/г. Так, можно заметить, что активный ил способен задерживать макролидные антибиотики при очистке сточных вод. Однако, чрезвычайно высокие содержания азитромицина показывают, что активный ил не способен разрушать макролиды, и единственным видом взаимодействия активного ила с макролидами является простая сорбция [2]. Поэтому можно считать эффективность использования активного ила для очистки сточных вод от макролидных антибиотиков довольно низкой.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1) World Health Organization. WHO report on surveillance of antibiotic consumption: 2016-2018 early implementation / Geneva. – 2018. – 128 p.
- 2) A. Göbel, A. Thomsen, C.S. McArdeell, A. Joss, W. Giger. Occurrence and Sorption Behavior of Sulfonamides, Macrolides, and Trimethoprim in Activated Sludge Treatment // Environmental Science & Technology. – 2005. – Vol. 39 (11). – P. 3981 – 3989.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» САФУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект госзадания № 0793-2020-0007)

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ЗАМЕНЫ РАСТВОРИТЕЛЯ В ГИДРОГЕЛЯХ АЛЬГИНАТ-ХИТОЗАН НА ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЭРОГЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

*Н.А. Горшкова<sup>1</sup>, И.А. Паламарчук<sup>1</sup>, О.С. Бровко<sup>1</sup>, А.Д. Ивахнов<sup>1,2</sup>, К.Г.Боголицын<sup>1,2</sup>,  
Н.И. Богданович<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лаверова УрО РАН, г. Архангельск*

*<sup>2</sup>Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск*

Изучено влияние режима замены растворителя в двухкомпонентных гидрогелях альгинат натрия-хитозан на текстурные характеристики аэрогелей на их основе. Показано, что динамический режим замены растворителя в двухкомпонентных гидрогелях позволяет сократить продолжительность процесса в 6 раз и значительно снизить расход ацетона по сравнению с проведением замены растворителя в статическом режиме, а также сохранить развитую пористую структуру материала. Удельная поверхность и объем пор полученных аэрогелей альгинат натрия-хитозан при использовании статического (динамического) режима замены растворителя в гидрогелях составила 116 (260) м<sup>2</sup>/г и 0,56 (1,24) см<sup>3</sup>/г, соответственно.

Процесс получения двухкомпонентных аэрогельных материалов на основе альгината натрия (АЛNa) и хитозана (ХТ) можно разбить на несколько стадий: формирование гидрогеля в системе АЛNa-ХТ, замена растворителя и удаление жидкой фазы из геля [1,2]. Смешение водных растворов АЛNa и ХТ при определенных условиях (молекулярная масса, степень ионизации, концентрация и соотношение компонентов, рН и т.д.) вследствие ассоциации противоположно заряженных ионогенных групп полисахаридов приводит к формированию нерастворимого интерполиэлектrolитного комплекса (ИПЭК), который служит каркасом будущего аэрогеля [3]. На стадии синтеза ИПЭК закладываются основные размерные и структурные характеристики аэрогельных материалов, определяющие в дальнейшем морфологию, физико-химические свойства и область их практического применения.

При стехиометрическом соотношении полиэлектролитов с концентрацией АЛNa

и ХТ 0,25 % формируется наиболее прочный пространственный каркас гидрогеля вследствие его частичного обезвоживания (синерезиса) и образования большого количества межмолекулярных водородных связей.

Известно, что потребительские свойства аэрогеля определяются не только морфологией его предшественника (гидрогеля), но и способом удаления из него растворителя. Стадия сушки оказывает значительное влияние на формирование пространственной структуры аэрогельных материалов, поскольку от этого зависит качество материала (величина площади удельной поверхности, общий объем и размер пор, плотность) [4]. Поэтому в последнее время большое внимание уделяется получению аэрогельных материалов с использованием сверхкритических (СК) технологий. В качестве СК флюида наиболее часто применяется диоксид углерода, критические параметры которого легко достижимы (температура 31 °С и давление 7,4 МПа), и невысоки, что является неоспоримым преимуществом при синтезе аэрогелей на основе биополимеров. При СК сушке отсутствуют вынужденные капиллярные натяжения, что помогает сохранить пористую структуру образца, предотвратить его растрескивание и усадку. При этом, в процессе СК сушки каркас ИПЭК приобретает определенную механическую прочность и формоустойчивость.

Формирование гидрогеля в изучаемой системе АЛNa-ХТ происходит в водной среде, которая обладает низким средством к СК  $\text{CO}_2$ , в связи с чем возникает необходимость замены воды на соответствующий органический растворитель (ацетон), чтобы подготовить гели к завершающему этапу – СК сушке.

Замену водной фазы на органическую проводили двумя способами: в статическом и динамическом режиме. В статическом режиме к гидрогелю последовательно добавляли шестикратный избыток замещающих фаз, которые представляли собой водные растворы ацетона с его содержанием 10, 30, 50, 90, 100 % об. После выдерживания геля в контакте с замещающей фазой в течение двух часов, жидкую фазу отделяли от фазы геля. Заключительные обработки по замещению воды 100 % ацетоном проводили до отсутствия воды в отделяемой фазе, которое контролировали методом Фишера [5]. В динамическом режиме к гидрогелю, находящемуся в экстракционном сосуде и ограниченному керамическими фильтрами с пористостью 5 мкм, подавали поток абсолютированного ацетона с линейной скоростью 0,32 см/мин. Замещение проводили до отсутствия воды в отходящем из сосуда ацетоне.

Затем подготовленные таким образом образцы высушивали в токе  $\text{CO}_2$ , находящегося в СК состоянии (температура 40 °С, давление 10 МПа) при скорости потока 1 мл  $\text{CO}_2$ /мин. на установке MV-10ASFЕ (Waters, USA) [4].

Текстурные характеристики полученных аэрогелей изучали методом низкотемпературной адсорбции азота (77,4 К) на анализаторе удельной поверхности ASAP 2020 MP (Micromeritics, США). Результаты представлены в таблице.

Таблица. Параметры пористой структуры аэрогельных материалов АЛNa-ХТ

Режим замены растворителя	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г			Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний размер пор, нм
	общая	микропор	мезопор		
статический	116±7	25±9	90±5	0,56±0,04	19,4±1,4
динамический	260±15	11±4	249±13	1,24±0,12	20,2±1,9

Эксперимент показал, что при замещении водного растворителя в гидрогеле на органический в статическом режиме и последующей СК сушке получается материал с высокой жесткостью, качество которого значительно снижается по сравнению с материалом, полученным в результате замещения растворителя в динамическом режиме: ажурная конструкция аэрогеля нарушается, удельная поверхность и объем пор аэрогеля снижаются более чем в 2 раза, что, вероятно, обусловлено неполным вытеснением воды из структуры аэрогеля в процессе СК-сушки.

Этот факт можно объяснить зависимостью диффузионных процессов в геле от режима замены растворителя. Вследствие повышения давления и достаточной продолжительности экспозиции ацетона в матрице АЛNa-ХТ при динамическом режиме массоперенос растворителя из пор геля проходит интенсивнее, чем при атмосферном давлении, поэтому при последующей СК сушке наблюдается активное порообразование.

Кроме того, динамический режим замены растворителя приводит к значительному сокращению продолжительности этапа замены растворителя. Так, продолжительность процесса замены растворителя последовательным замещением водного растворителя на органический в статическом режиме составила 72 ч при расходе ацетона 1500 мл на 50 мл геля, в то время как проведение стадии замены растворителя под давлением в среде диоксида углерода занимало 12 ч при расходе растворителя 720 мл. Таким образом, одностадийный способ замены растворителя с одной стороны позволяет сократить продолжительность процесса в 6 раз и значительно снизить расход ацетона по сравнению с проведением замены растворителя традиционным способом. После окончания замены растворителя в том же аппарате может быть проведена сверхкритическая сушка, что позволит сократить количество промежуточных операций загрузки-разгрузки продуктов в процессе синтеза аэрогелей и, тем самым, снизить стоимость производства аэрогельных материалов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что с помощью новых подходов могут быть трансформированы в двухкомпонентные органические

аэрогельные материалы с высокой добавленной стоимостью для различных практических приложений (сорбционные и фильтрационные материалы, лечебные депо-материалы и др.). По результатам экспериментальных исследований, предлагается использовать динамический режим замены растворителя в двухкомпонентных гидрогелях, так как при этом удастся получить аэрогельный наноматериал необходимого качества с развитой пористой структурой и текстурными характеристиками. Благодаря развитой пористой структуре такие материалы перспективны в различных отраслях: медицина, электроника, оптика, аэрокосмическая промышленность, криогеника, военные технологии и многих других.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кирчанов В.С. Наноматериалы и нанотехнологии. Пермь: Изд-во Перм. нац. иссл. политех. ун-та, 2016. 200 с.
2. Вальчук Н.А., Бровко О.С., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А., Боголицын К.Г., Ивахнов А.Д., Чухчин Д.Г., Богданович Н.И. Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2018. № 3. С. 83.
3. Бровко О.С., Паламарчук И.А., Вальчук Н.А., Бойцова Т.А., Боголицын К.Г., Чухчин Д.Г. Известия Уфимского научного центра РАН. 2016. № 3-1. С. 19-22.
4. Горшкова Н.Д., Бровко О.С., Паламарчук И.А., Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Богданович Н.И., Чухчин Д.Г. Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2020. Т. 15. № 3. С. 11-20.
5. Ивановский С.А., Власов А.С., Галкин Н.А. Наука, техника и образование. 2015. Т. 11. С. 414-418.

#### **СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ АМАРАНТОВОГО СЫРЬЯ–ПОЛУЧЕНИЕ ОБОГАЩЁННЫХ ПО СКВАЛЕНУ ЭКСТРАКТОВ**

*М.О. Костенко<sup>1</sup>, О.О. Паренаго<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский проспект, 31, Москва, 119991 Россия.*

*<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1с3, Москва, 119991 Россия.*

В работе опробован метод сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода с целью получения экстрактов амарантового сырья (высокобелковой муки амаранта и амарантового масла прямого отжима), обогащённых по сквалену. Показано увеличение

селективности экстракции сквалена из муки амаранта при понижении давления в системе. При этом доля сквалена в первых фракциях экстракта может достигать 30 % масс. Экстракцию масла амаранта проводили в противоточном режиме, в рассматриваемых условиях с использованием такого подхода удалось получить экстракты с концентрацией сквалена до 46 % масс.

Амарант (*Amaranthus L.*) является ценным растительным сырьём, масло семян этого растения богато ненасыщенными жирными кислотами и скваленом, помимо этого в них содержатся токоферолы, токотриенолы, фитостерины и др [1]. Содержание сквалена в масле амаранта значительно превышает таковое в других растительных маслах и может достигать 8 % масс. По этой причине выращивание амаранта для добычи сквалена может быть перспективным с точки зрения замены использования традиционного животного сырья (акул и китовый жир) [2]. Известно, что сквален обладает выраженной биологической активностью: снижает вероятность онкологических заболеваний, уменьшает содержание холестерина в крови, а также применяется в косметологических целях [1–3]. Для выделения сквалена из различных источников и его очистки чаще всего используют экстракцию органическими растворителями с последующим омылением и отделением жировой фракции. Далее проводят вакуумную дистилляцию неомыляемого остатка при  $T < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  или препаративное хроматографическое разделение [4]. Такой подход неэкологичен (требуют больших объёмов растворителей), кроме того многие ценные компоненты масел подвергаются разрушению. Известны работы, где для экстракции и очистки сквалена использовали сверхкритическую флюидную экстракцию (СФЭ) в том числе в противоточном режиме, однако при относительно невысоких начальных концентрациях сквалена в сырье этот метод не позволял получить высоких коэффициентов обогащения [4]. Цель настоящей работы заключалась в апробации и первичной оптимизации СФЭ для получения обогащённых скваленом экстрактов из муки и масла амаранта.

Экстракцию муки амаранта (ООО "Русская Олива") проводили в проточном режиме сверхкритическим (СК) диоксидом углерода ( $\geq 99,8\%$ , Линде Газ Рус, Россия). В автоклав (50 мл) помещали навеску муки около 20 г, после чего автоклав устанавливали в термостат при  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выдерживали в течение 30 мин для выхода на термическое равновесие. Далее в систему насосом Supercritical-24 (Teledyne SSI, США) подавали  $\text{CO}_2$  с постоянной скоростью 10 мл/мин, обратное давление в системе поддерживали автоматическим регулятором обратного давления (ABPR-20, Thar, США). Экстракцию

проводили при трёх различных давлениях 10, 15 и 20 МПа. Основной этап экстракции проводили в течение 3 часов, при этом каждый час заменяли сборник экстракта для изучения зависимости состава фракций от времени проведения процесса. По окончании основного этапа экстракции дополнительно проводили исчерпывающую экстракцию в течение 2 часов при 20 МПа. Количественный анализ экстрактов проводили при помощи сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ) на основании калибровки по стандартному образцу сквалена. Результаты содержания сквалена в пробах представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты анализа экстрактов

№ экстракции	m <sub>муки</sub> , Г	№ фракции	P, МПа	m <sub>экстракта</sub> , Г	m <sub>сквалена</sub> , Г	ω <sub>сквалена</sub> , %
1	20.30	1	10	0.117	0.035	30.00
		2	10	0.073	0.010	13.34
		3	10	0.061	0.001	1.22
		4	20	0.495	0.001	0.21
2	20.96	1	15	0.314	0.048	15.25
		2	15	0.130	0.000(4)	0.30
		3	15	0.114	0.000(1)	0.12
		4	20	0.420	0.000(2)	0.06
3	20.87	1	20	0.448	0.040	9.00
		2	20	0.273	0.000(2)	0.07
		3	20	0.125	0.000(0)	0.00

Исходя из результатов анализа, заметно что основная часть сквалена содержится в первых фракциях при всех изученных условиях. Вероятно, это связано с большей растворимостью этого соединения в флюиде по отношению к жирам, которые составляют основную часть липофильной фракции. В таких условиях удавалось получить образцы экстракта, содержащие около 30 % масс. сквалена. С увеличением давления повышается растворимость экстрагируемых компонентов и увеличивается общая масса экстракта на первой стадии экстракции, однако это приводит к снижению доли сквалена в образцах. Общая доля экстрагируемых веществ в опытах составила  $4.2 \pm 0.5$  %, общая доля сквалена в суммарном экстракте  $5.5 \pm 0.7$  %.

Экстракцию масла амаранта проводили в противоточном режиме на установке, схема которой представлена на Рис. 1.



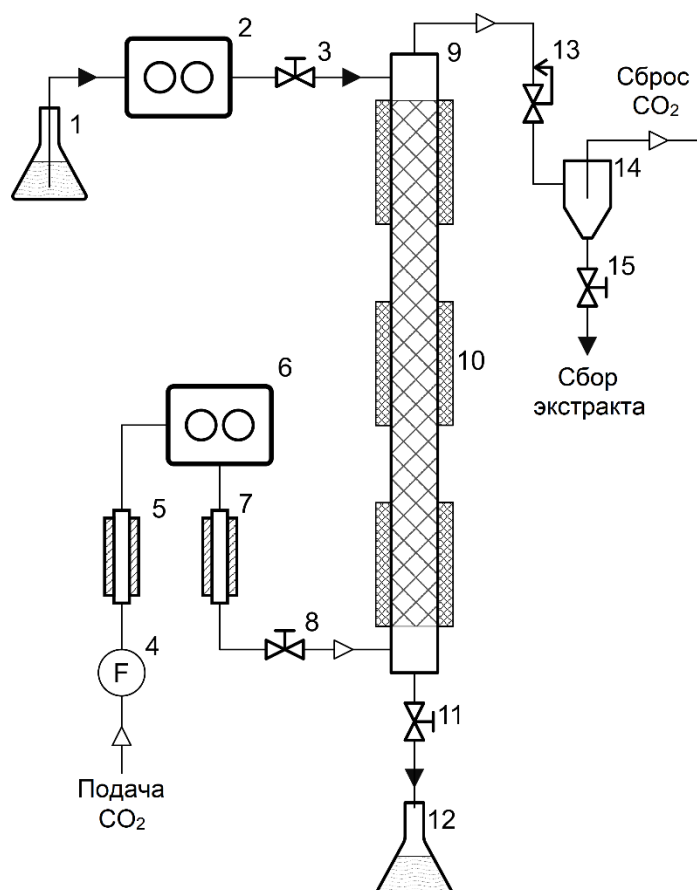


Рис. 1. Схема экспериментальной установки с противоточной экстракционной колонной: 1 – сосуд с маслом, 2 – насос подачи жидкой фазы, 3 – вентиль подачи жидкой фазы в колонну, 4 – кориолисов расходомер, 5 – теплообменник охлаждения  $\text{CO}_2$ , 6 – насос подачи экстрагента  $\text{CO}_2$ , 7 – теплообменник нагрева  $\text{CO}_2$ , 8 – вентиль подачи  $\text{CO}_2$  в колонну, 9 – экстракционная колонна, 10 – нагревательные элементы, 11 – вентиль слива рафината, 12 – сборник рафината, 13 – автоматический регулятор обратного давления, 14 – циклонный сепаратор, 15 – вентиль сбора экстракта.

Высота противоточной колонны составляла 2,9 м, из которых 2,1 м были заполнены насадкой из нержавеющей стали (ASPN 3x3x0.2). Внутренний диаметр колонны 3 см. Массовый поток  $\text{CO}_2$  в системе во всех опытах составлял 15 г/мин, поток масла составлял 2.1 мл/мин. Температура колонны – 40 °С. В ходе экстракции первые 50 мл рафината отсекались по причине необходимости выхода установки на стационарные условия, остальной рафинат собирался для дальнейшего хроматографического анализа, остаток масла из колонны после остановки процесса также отбрасывали. Экстракцию масла проводили дважды (рафинат полученный после первой экстракции снова подавали на вход колонны).

В ходе начальных экспериментов было выяснено, что противоточную экстракцию масла нецелесообразно вести при невысоких давлениях около 10 МПа, поскольку в таких условиях наблюдается чрезвычайно низкий выход по экстракту (менее 1 мл экстракта на 1 л масла). В основных опытах давление в системе поддерживалось на уровне 15 МПа.

Результаты анализа образца масла, а также полученных рафинатов и экстрактов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – результаты анализа масла амаранта и продуктов его экстракции

Образец	Исходное масло	Рафинат 1	Экстракт 1	Рафинат 2	Экстракт 2
Содержание сквалена, % масс.	5.69	5.31	46.33	4.62	45.57

Объёмные выходы экстрактов в условиях экспериментов составляли около 15 мл на 1 л масла, при этом удалось добиться концентрирования целевого компонента более чем в 8 раз.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] P.R. Venskutonis, P. Kraujalis, Nutritional Components of Amaranth Seeds and Vegetables: A Review on Composition, Properties, and Uses: Nutritional components of amaranth seeds and vegetables..., *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 12 (2013) 381–412. <https://doi.org/10/f42v7m>.
- [2] H.-P. He, H. Corke, J.-G. Cai, Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Oil and Squalene from *Amaranthus* Grain, *J. Agric. Food Chem.* 51 (2003) 7921–7925. <https://doi.org/10/dbmhg3>.
- [3] P. Kraujalis, P.R. Venskutonis, Supercritical carbon dioxide extraction of squalene and tocopherols from amaranth and assessment of extracts antioxidant activity, *The Journal of Supercritical Fluids*. 80 (2013) 78–85. <https://doi.org/10/f473pv>.
- [4] O. Popa, N.E. Băbeanu, I. Popa, S. Niță, C.E. Dinu-Pârvu, Methods for Obtaining and Determination of Squalene from Natural Sources, *BioMed Research International*. 2015 (2015) 1–16. <https://doi.org/10.1155/2015/367202>.

#### СВОЙСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ, ВЫДЕЛЕННЫХ МЕТОДОМ СКФЭ

*Х.Б. Маматмуродов, Т.Э. Скребец, А.Д. Ивахнов*

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
г. Архангельск, Россия*

Определены кислотные, йодные, эфирные числа и числа омыления масел, выделенных методами циркуляционной и сверхкритической флюидной экстракции из растительного сырья.

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается тенденция перехода от классических к более безопасным растворителям. Такими «зелеными» растворителями могут служить сверхкритические флюиды (СКФ). Сверхкритический диоксид углерода обладает по сравнению с другими веществами рядом несомненных преимуществ (низкие критические параметры, нетоксичность, дешевизна и т.д.) и будучи слабо полярным растворителем, способен извлекать масла из растительного сырья практически с тем же выходом, что и классическая экстракция [1-3], при этом качественные показатели масла не ухудшаются, а экстрагент легко удаляется при сбросе давления.

Целью настоящего исследования является сравнение показателей качества масел, выделенных из растительного сырья методами циркуляционной экстракции (по Сокслету) и экстракцией сверхкритическим диоксидом углерода.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов для извлечения масла были выбраны традиционные виды сырья (семена подсолнечника, сои, льна, миндаля, горчицы белой), а также жмых ягод, образующийся в качестве отхода при производстве ликероводочной продукции (морошка, брусника, клюква, чернослив). Сверхкритическую флюидную экстракцию проводили в оптимальных условиях, установленных ранее [4] на установке SCFE-5000 производства Waters, (США). В методе экстракции по Сокслету использовали гексан с последующей отгонкой растворителя в вакууме. Для полученных образцов масел определяли выход продукта, кислотное, йодное, эфирное числа и число омыления. Выход рассчитывали от массы абсолютно сухого сырья, химические показатели определяли по стандартным методикам [5]. Результаты представлены в таблице.

Таблица Характеристики масел, выделенных из растительного сырья

Наименование показателя	Выход, %	Кислотное число, мг КОН/г	Эфирное число, мг КОН/г	Йодное число, мг I <sub>2</sub> /г	Число омыления, мг КОН/г
Морошка	2,4/2,6*	45,8/61,1	144,1/128,9	43,2/62,3	189,9/190,0
Брусника	3,7/3,9	46,1/36,9	102,6/80,0	32,5/78,6	148,7/116,5
Клюква	2,2/1,9	6,4/41,5	165,6/77,9	47,6/68,3	172,1/119,4
Чернослив	4,2/3,9	40,6/40,4	144,7/132,6	71,4/76,4	185,3/172,9
Миндаль	57,4/43,0	2,5/7,0	174,0/174,9	98,8/92,2	176,5/181,9
Подсолнечник	56,0/42,1	4,3/2,6	175,0/173,6	123,5/127,0	179,3/176,2
Соя	20,7/14,0	4,0/3,2	177,2/184,7	122,6/125,0	181,3/187,9
Горчица белая	26,0/10,0	17,3/34,0	137,9/124,0	98,0/95,6	155,2/158,1
Лен	44,1/31,8	4,0/19,6	177,0/164,1	136,4/95,4	180,9/183,6

\*экстракция гексаном/экстракция сверхкритическим диоксидом углерода

Следует отметить, что выход масел из ягодного жмыха практически не зависит от метода экстракции; во всех остальных случаях методом циркуляционной экстракции удастся извлечь больше масла, чем экстракцией сверхкритическим диоксидом углерода. Однако продолжительность процесса существенно различается: экстракцию по Соклету проводили в течение 8 часов, а СКФЭ - 60 минут. Число омыления всех масел (количество мг КОН, необходимое для нейтрализации свободных кислот и омыления сложных эфиров, содержащихся в 1 г масла) практически не зависит от способа экстракции и соответствует диапазону значений, приводимых в литературе. То же самое можно сказать по поводу значений эфирного числа (количество мг КОН, необходимое омыления сложных эфиров, содержащихся в 1 г масла).

Кислотное число (количество мг КОН, необходимое для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г масла) - это основной показатель качества масел и жиров, характеризующий степень гидролиза липидов, поскольку в природных маслах и жирах количество свободных кислот незначительно. Независимо от способа экстракции масла из миндаля, подсолнечника и сои отличаются низкими значениями этого показателя. Масла, извлеченные из других объектов, более гидролизованы, причем СКФЭ усиливает этот процесс (морозка, клюква, миндаль, горчица белая, лен).

Йодное число (масса  $I_2$  в г, способного присоединиться к 100 г масла) характеризует содержание непредельных соединений в масле и является показателем его консистенции. По величине йодного числа растительные масла делят на высыхающие (йодное число  $>130$ ), невысыхающие (йодное число  $<85$ ) и полувсыхающие. Чем выше йодное число масла, тем выше его биологическая ценность, но тем легче оно окисляется при хранении и термическом воздействии. Исходя из полученных данных к первой группе можно отнести масла сои, подсолнечника и льна, ко второй – ягодные масла, остальные – к полувсыхающим. Существенное отличие этого показателя в зависимости от метода экстракции отмечено для ягодного сырья – морошки, брусники, клюквы; экстракция сверхкритическим  $CO_2$  позволяет получить более ненасыщенные продукты.

Таким образом, метод сверхкритической флюидной экстракции вполне применим для извлечения масел из растительного, в особенности, ягодного сырья. Получаемые продукты по качественным показателям не уступают маслам, полученным традиционным методом. При меньшей продолжительности процесса достигается такой же или немного меньший выход продукта при аналогичных значениях химических показателей. Исключение составляет показатель кислотного числа (морозка, клюква, миндаль, горчица белая, лен) и йодного числа (морозка, брусника, клюква). Рекомендуется использовать СКФЭ для переработки ягодного жмыха – отхода

ликероводочного производства, из которого удалены спирторастворимые вещества в основном технологическом цикле.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С. Развитие технологий, основанных на сверхкритических флюидах// Сверхкритические Флюиды: теория и практика. 2006. Т. 1. № 1. С.27-51
- [2] Ивахнов А.Д., Скребец Т.Э., Богданов М.В., Боголицын К.Г. Получение рапсового масла экстракцией сверхкритическим диоксидом углерода// Химия растительного сырья. 2013. №3. С.137-141
- [3] Ивахнов А.Д., Садкова К.С., Собашникова А.С., Скребец Т.Э., Богданов М.В. Получение масла из ягод морошки экстракцией сверхкритическим диоксидом углерода// Химия растительного сырья. 2019. №2. С.91-972
- [4] Ивахнов А.Д., Садкова К.С., Собашникова А.С., Скребец Т.Э. Оптимизация процесса извлечения масла из отходов ягодного сырья ликероводочного производства на примере рябины обыкновенной//Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2018. Т.13, №3. С.90-96
- [5] Арутюнян Н.С., Корнева Е.П., Мартовщук Е.В. Лабораторный практикум по химии жиров. Санкт-Петербург, 2004, 264 с.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (САФУ)

#### **ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ПРЕПАРАТИВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ КОМПРЕССИОННОЙ ДРЕВЕСИНЫ**

*А.А. Онучина, Н.В. Ульяновский, А.В. Фалева, Д.В. Овчинников, Д.С. Косяков*

*Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного  
(Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, Архангельск,  
Россия*

Лигнаны, являясь вторичными метаболитами растений, обладают широким спектром биологической активности. Одним из важнейших источников данного класса соединений выступает компрессионная древесина корней и сучков хвойных пород. Существующие в настоящее время способы выделения лигнанов из экстрактов растительного сырья характеризуются низкой эффективностью, а также трудоемкостью и сложностью процесса. Современной альтернативной существующим методам выделения и очистки

природных фенольных соединений выступает сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ). В ходе исследования проведен скрининг важнейших неподвижных фаз для СФХ, показано, что силикагелевая, этилпиридиновая и диольная фазы характеризуются приемлемыми факторами удерживания и эффективностью разделения экстрактивных веществ древесины. На данной основе разработан подход к препаративному выделению мажорных фенольных компонентов, присутствующих в экстрактах. С использованием методов ВЭЖ и ЯМР дана характеристика выделенных методом СФХ фракций.

Вторичные метаболиты растений – низкомолекулярные вещества, синтезируемые растениями для повышения их конкурентоспособности в окружающей среде. К настоящему времени известно несколько десятков тысяч таких соединений, большая часть из которых обладает широким спектром воздействия как на само растение, так и на другие организмы.

Одними из представителей вторичных метаболитов выступают лигнаны, которые представляют собой димерные (в некоторых случаях тримерные и тетрамерные) родственные лигнину полифенольные соединения, образованные из фенилпропановых структурных единиц (как правило, гидроксикоричных кислот и спиртов). Лигнаны характеризуются широким спектром биологической активности, заключающейся в антиоксидантных свойствах, противоопухолевым, гепатопротекторным действием и т.д., что приводит к повышенному интересу к таким соединениям со стороны исследователей.

Известно, что одним из перспективных источников фенольных соединений, в том числе лигнанов, является компрессионная древесина сучков и корней хвойных пород деревьев, имеющая в своем составе до 20-25% экстрактивных веществ.

Выделение ценных компонентов в чистом виде из получаемых экстрактов классическими вариантами колоночной хроматографии (на силикагеле или оксиде алюминия) является крайне трудоемкой и сложной задачей. Применение в этом случае препаративной обращенно-фазовой ВЭЖХ имеет ограничения ввиду недостаточного различия в полярности между присутствующими изомерами.

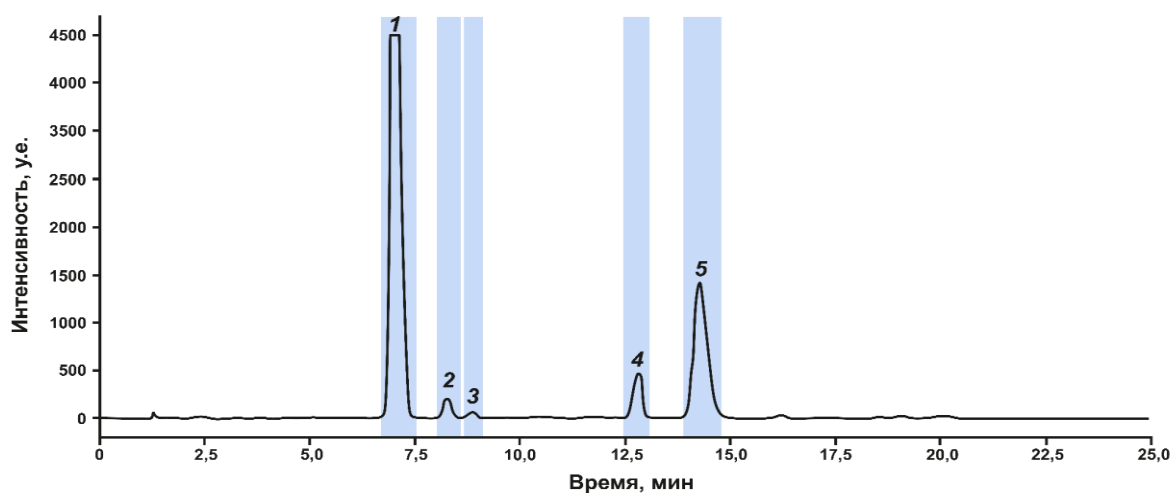
В качестве альтернативы для решения задачи выделения фенольных экстрактивных веществ древесины можно рассматривать сверхкритическую флюидную хроматографию, обеспечивающую ортогональную селективность по сравнению с ВЭЖХ и успешно себя зарекомендовавшую для разделения в том числе оптических изомеров.

На предварительном этапе исследований был проведен скрининг различных

неподвижных фаз, наиболее часто применяющихся в СФХ (силикагелевая, этилпиридиновая, диольная, пентафторфенильная, октадецильная, а также цианофаза). Оптимизацию разделения проводили на экстрактах компрессионной древесины ели, сосны, пихты и лиственницы, произрастающих на территории Архангельской области.

Установлено, что классические обращенно-фазовые неподвижные фазы (пентафторфенильная и октадецильная), а также цианофаза не позволяют добиться приемлемого удерживания и хроматографического разделения присутствующих в экстрактах компонентов. Полярные неподвижные фазы (силикагелевая, этилпиридиновая и диольная), напротив, характеризуются высокими факторами удерживания вторичных метаболитов компрессионной древесины и особенно фенольных веществ. Это позволяет рекомендовать указанные неподвижные фазы при препаративном выделении ценных веществ.

На примере экстрактов компрессионной древесины сосны с использованием диольной неподвижной фазы был разработан подход к препаративному выделению мажорных компонентов. Пример хроматографического разделения представлен на рисунке.



**Рисунок.** Хроматограмма экстракта компрессионной древесины сосны в режиме препаративной СФХ на диольной неподвижной фазе. Цифрами отмечены отобранные фракции мажорных компонентов, присутствующие в экстракте.

Анализ полученных фракций методом ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием показал, что большинство из них (4 фракции из 5) характеризуются преобладанием одного компонента (чистота 98% и выше). С помощью метода двумерной спектроскопии ядерного магнитного резонанса установлена структура каждого из выделенных компонентов. Результаты анализа представлены в таблице.

Таблица. Результаты исследования фракций экстракта компрессионной древесины сосны, выделенных методом сверхкритической флюидной хроматографии.

№ фракции	Количество компонент	Время удерживания, мин	Чистота, %	Идентифицированный компонент	Класс
1	1	14,8	> 99	Монометиловый эфир пиносильвина	Стильбен
2	1	14,9	> 99	Птеростильбен	Стильбен
3	2	11,3 14,9	~70 ~30	Матаирезинол -	Лигнан
4	1	9,8	> 98	Нортрахелогенин	Лигнан
5	1	12,4	> 99	Пиносильвин	Стильбен

Представленные результаты показывают, что метод сверхкритической флюидной хроматографии открывает большие перспективы не только в промышленном выделении ценных фенольных компонентов из экстрактов компрессионной древесины хвойных пород, но и для решения задач аналитической химии при исследовании природных соединений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-20071)*

## **ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОГО ЛИГНИНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ИЗОПРОПАНОЛЕ**

*И.И. Пиковской, И.С. Шаврина, А.Д. Ивахнов, Д.С. Косяков*

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,  
г. Архангельск*

Поиск оптимальных путей конверсии технических лигнинов в ценные продукты является перспективным направлением развития «зеленых технологий». В этом плане применение сверхкритических растворителей является одним из актуальных методов. Однако, из-за огромного количества химических превращений, прогнозирование получения тех или иных фенольных структур в сверхкритических условиях является сложной задачей. Для понимания процессов конверсии лигнина в сверхкритических условиях, анализ смеси образующихся фенольных соединений имеет первостепенное значение. В данной работе



представлены результаты анализа продуктов деполимеризации натронного лигнина, полученных в среде сверхкритического изопропанола, с применением методов ВЭЖХ-МС/МС в совокупности с методами кластерного анализа.

### **Проведение эксперимента по деполимеризации натронного лигнина**

В качестве объекта исследования был выбран натронный лигнин. Эксперименты по конверсии технического лигнина проводились в автоклавах объемом 2 мл, изготовленных из химически инертного материала (Inconel 718), в среде изопропилового спирта с варьированием температуры (200, 300 и 400 °С) и продолжительности реакции (30 – 240 мин) (всего 18 экспериментов). Нагрев закрытых автоклавов с раствором производился в муфельной печи (Nabertherm, Германия) со скоростью нагрева  $\approx 15$  °С/мин.

Степень конверсии лигнина при температуре реакции 200 °С варьируется в пределах от 20 до 45 % в зависимости от продолжительности эксперимента, при 300 °С – увеличивается до 60 %, а при 400 °С – достигает максимальных значений около 70–75 %. Молекулярные массы образующихся продуктов варьируются в широком диапазоне в зависимости от температуры проведения эксперимента. При проведении реакции в среде субкритического изопропанола (200 °С) характерно наличие продуктов со среднемассовыми молекулярными массами около 1000–1500 Да, в сверхкритических условиях – 400-900 Да.

### **Хроматографический анализ**

Хроматографический анализ проводили с использованием ВЭЖХ системы Nexera и гибридного масс-спектрометра QExactive Plus на основе орбитальной ионной ловушки. Разделение аналитов проводили на хроматографической колонке Nucleodure PFP (150 × 3 мм, 1,8 мкм). В качестве подвижных фаз использовался набор растворителей: вода и ацетонитрил с добавкой 0,1% муравьиной кислоты. Хроматографическое разделение проводили в градиентном режиме. Масс-спектрометр был оснащен зондом для электрораспылительной ионизации. ВЭЖХ-МС/МС анализ проводили в режиме информационно-зависимого эксперимента с регистрацией отрицательно заряженных ионов. Были зарегистрированы точные масс-спектры ионов  $[M-H]^-$  в диапазоне  $m/z$  100-1000 при величине спектрального разрешения равного 70000. Величина энергии соударения в ячейке масс-спектрометра, для проведения МС/МС анализа, составила 25 эВ.

## Характеристика образующихся продуктов

Анализ полученных данных ВЭЖХ-МС/МС смесей продуктов деполимеризации натронного лигнина показал наличие широкого круга фенольных соединений в их составе. При этом набор продуктов, представленный как мономерными, так и димерными-тримерными структурами лигнина, насчитывает в общем случае порядка 200–300 индивидуальных компонентов. Применение многофакторного кластерного анализа позволило дифференцировать 18 полученных смесей на 4 группы (рис.1) с высокими коэффициентами кластеризации. В первую группу входят продукты, полученные при  $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$  и времени выдерживания 30 и 60 минут, во вторую – 240 минут, в третью – 90–180 минут. Четвертая группа представляет собой продукты, полученные при нагреве до 200 и 300  $^{\circ}\text{C}$ . На полученной тепловой карте (рис.1) каждая строка представлена отдельным компонентом в составе сложной смеси продуктов, а каждый столбец – это отдельная смесь продуктов. Относительное содержание того или иного компонента в составе отображается путем цветовой градации от красного (высокое содержание) до зеленого (низкое содержание).

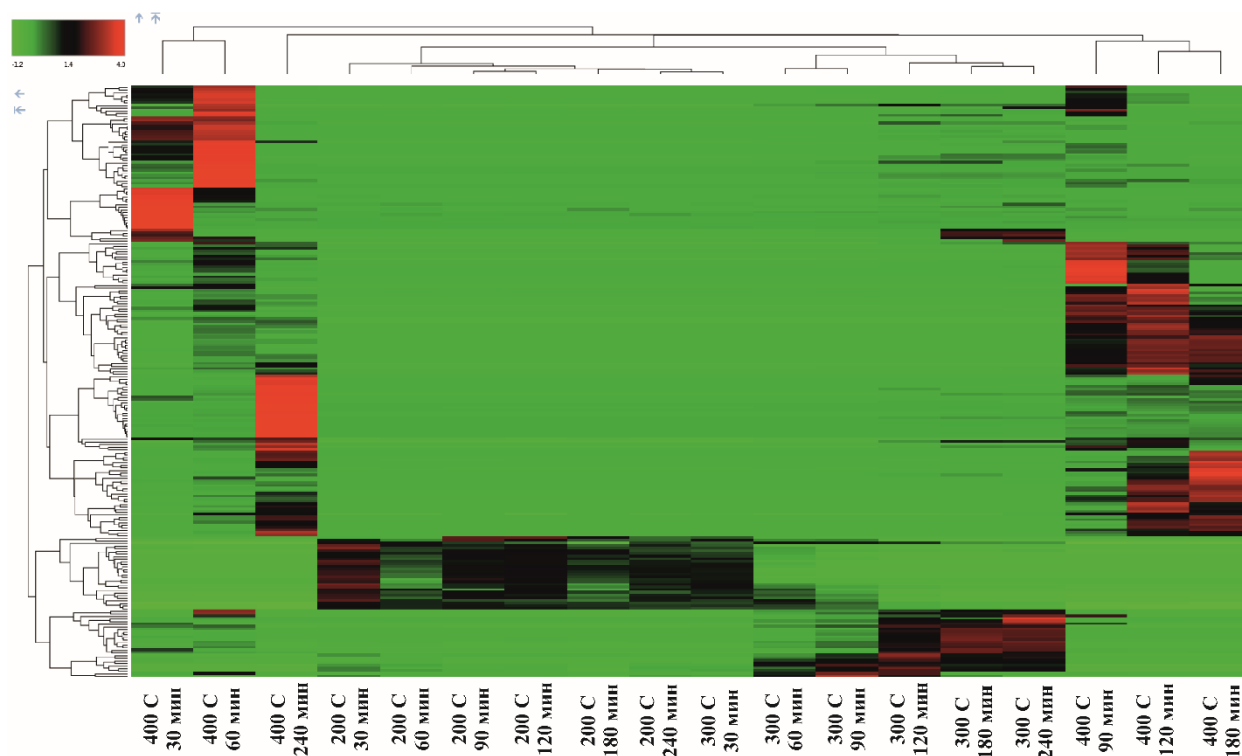


Рисунок 1. Тепловая карта продуктов деполимеризации натронного лигнина, показывающая сравнение составов между разными образцами

Применение метода анализа главных компонент (рис.2) позволило продемонстрировать как варьируемые параметры влияют на образующуюся смесь продуктов. В частности, варьирование времени выдерживания при температурах 200 и 300  $^{\circ}\text{C}$  незначительно влияет на качественный состав продуктов, в то время как

выдерживание при 400 °С на разных временных промежутках характеризуется наиболее разнообразным молекулярным составом продуктов. Целевой поиск соединений, отвечающие за отнесение в ту или иную область диаграммы анализируемых смесей показал, что преобладающими фенольными продуктами при 200 и 300 °С являются мономеры (ванилин, ацетованилон, кониферилловый альдегид), димеры (диванилин и его производные) и тримеры лигнина ( $m/z$  400-600). Нагрев до 400 °С приводит к образованию гваякола, который имеет максимальную концентрацию при 90-120 минутах выдерживания, и пирокатехина. Наблюдаемые при низких температурах продукты с альдегидными группами претерпевают трансформацию путем процесса восстановления в среде сверхкритического изопропанола до спиртовых групп. Анализ tandemных масс-спектров демонстрирует наличие соединений с увеличенными алифатическими цепями, что видимо связано с процессами алкилирования ароматических колец и конденсации продуктов деполимеризации лигнина, а также соединений, образующих с изопропанолом простую эфирную связь.

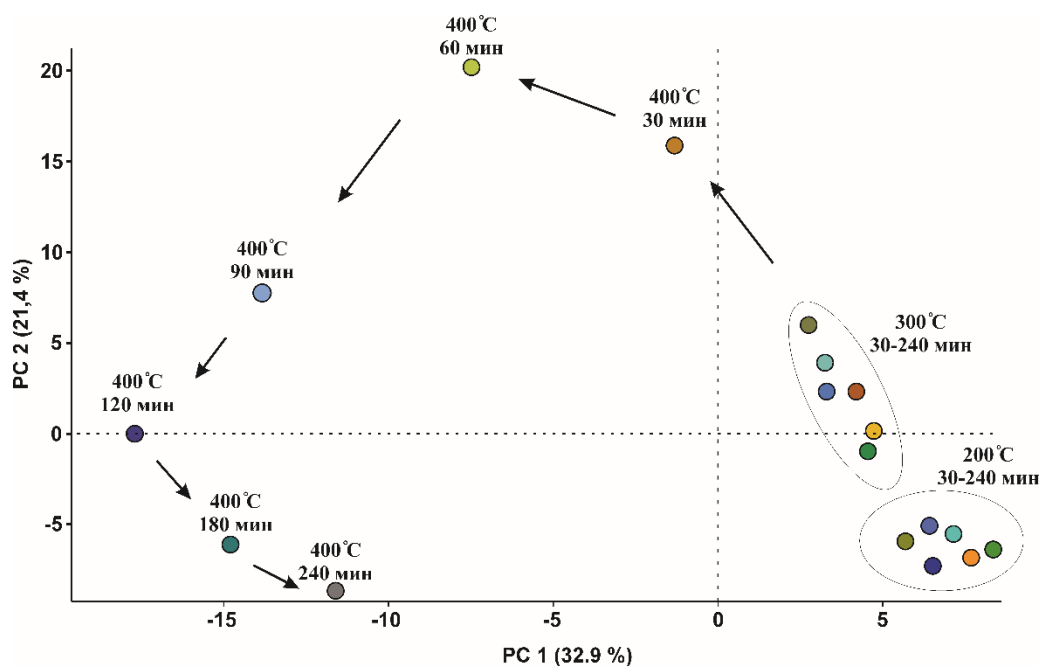


Рисунок 2. График анализа главных компонент, выявляющий корреляции между различными продуктами деполимеризации лигнина

Таким образом, нецелевой ВЭЖХ-МС/МС анализ в сочетании с многофакторным кластерным анализом является эффективным средством высокопроизводительного профилирования и сравнения сложных образцов между собой. На примере процессов конверсии лигнина в низкомолекулярные продукты в среде сверхкритического изопропанола показана применимость методов кластерного анализа, для отслеживания изменения состава продуктов деполимеризации от варьирования температуры и продолжительности процесса деполимеризации.

## **КИНЕТИКА ГИДРОГЕНОЛИЗА ГЛЮКОЗЫ ДО ГЛИКОЛЕЙ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ**

*Е.А. Раткевич, О.В. Манаенков, О.В. Кислица*

*ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», кафедра  
биотехнологии, химии и стандартизации, г. Тверь*

В данной работе приводятся результаты исследования кинетики реакции гидрогенолиза глюкозы до этилен- и пропиленгликоля – как части общего процесса каталитической трансформации целлюлозы в гликоли в присутствии Ru-содержащих гетерогенных катализаторов в субкритической воде. В работе был использован разработанный ранее катализатор на полимерной основе – 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/СПС, обладающий магнитными свойствами. В ходе исследования получено формальное описание кинетики гидрогенолиза глюкозы, предложена математическая модель реакции гидрогенолиза глюкозы до гликолей в присутствии синтезированного катализатора, произведена оценка параметров математической модели.

Целлюлоза – основной компонент растительной биомассы, которому, в перспективе, отводится роль основного источника сырья для производства необходимых для промышленности химических веществ и топлива. Сегодня существует множество методов конверсии целлюлозы в широкий спектр соединений с высокой добавочной стоимостью [1, 2], в частности, в гликоли [3].

Гликоли – важнейшее сырье для многих отраслей современной промышленности. Этиленгликоль (ЭГ) и пропиленгликоль (ПГ) в больших объемах используются для производства лекарственных веществ, ПАВ, антифризов, смазок, растворителей, топлива, синтеза полиэфирных волокон и смол [4, 5]. ЭГ и ПГ могут быть получены в условиях одного реактора гидрогенолизом целлюлозы в присутствии гетерогенных катализаторов [6, 7]. Глюкоза, образующаяся при гидролизе в субкритической воде целлюлозы, подвергается реакциям ретроальдольного распада и изомеризации до

фруктозы, которая также далее распадается по ретроальдольному пути. Образовавшиеся продукты через ряд последовательных реакций, в том числе, гидрирования, гидродеоксигенирования и др., превращаются в гликоли.

В процессах гидрогенолиза целлюлозы до гликолей наиболее активными считаются Ru-содержащие каталитические системы [9, 10]. В последнее десятилетие особое внимание исследователей привлекли катализаторы с магнитными свойствами, которые позволяют значительно упростить процесс их извлечения из реакционной массы, что приводит к экономии энергии и катализатора и снижению себестоимости целевого продукта [11]. Как правило, в качестве носителей катализаторов используются неорганические материалы, такие как углеродные композиты и оксиды [12]. С другой стороны, в этом качестве всё большее внимание привлекают полимерные материалы, такие как поливинилпирролидон [13], основным недостатком которого является его термическая нестабильность, что ограничивает возможности его использования в высокотемпературных процессах.

В данной работе экспериментальные данные, полученные в ходе исследования процесса гидрогенолиза целлюлозы и её мономера (глюкозы) в присутствии синтезированного нами ранее магнитноотделяемого катализатора нового типа на основе СПС (3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/СПС) [14], были использованы для формального описания кинетики реакции гидрогенолиза глюкозы до ЭГ и ПГ – как части общего процесса каталитической трансформации целлюлозы в гликоли. Была предложена математическая модель реакции и произведена оценка её параметров.

Подробное описание методов исследования, использовавшиеся для характеристики синтезированного катализатора, указаны в работе [14]. Для математических расчётов использовали пакет программ Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск) [15].

Тестирование 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/СПС в реакции гидрогенолиза целлюлозы до гликолей проводили в ранее определённых оптимальных условиях [14]: 255 °С; 60 бар H<sub>2</sub>; 50 мин; 0,3 г целлюлозы; 0,07 г катализатора; 30 мл H<sub>2</sub>O; 0,07 г Ca(OH)<sub>2</sub> (0,195 моль Ca(OH)<sub>2</sub> на 1 моль целлюлозы). Полученные результаты приведены в таблице 1. Катализатор стабилен в гидротермальных условиях реакции, легко отделяется от катализата внешним магнитным полем.

Таблица 1 – Селективность (S) и производительность ( $A_k$ ) по гликолям катализатора 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/СПС MN270.

S, %		$A_k$ , как отношение массы гликоля к массе Ru в час, ч <sup>-1</sup>	
ЭГ	ПГ	ЭГ	ПГ
22,6	20,0	39,12	34,62

Полученные в данном исследовании экспериментальные результаты позволили провести математическое моделирование процесса и предложить формальную кинетическую модель гидрогенолиза глюкозы (моносахарида целлюлозы) до гликолей в присутствии магнитноотделяемого катализатора 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/СПС MN270. Быстрый гидролиз целлюлозы при температурах 250 - 260 °С (конверсия целлюлозы достигала значения 100 % за 17-20 минут) и наличие в данный период времени реакции в катализате некоторых количеств глюкозы позволили предположить, что лимитирующей стадией процесса конверсии целлюлозы в гликоли является стадия гидрогенолиза глюкозы. В связи с чем, были проведены аналогичные эксперименты, в которых в качестве субстрата использовалась чистая глюкоза.

С целью подбора адекватной кинетической модели, удовлетворительно описывающей экспериментальные данные, были проанализированы различные пути протекания реакции гидрогенолиза глюкозы до гликолей, и предложена следующая схема реакций (рис. 1).

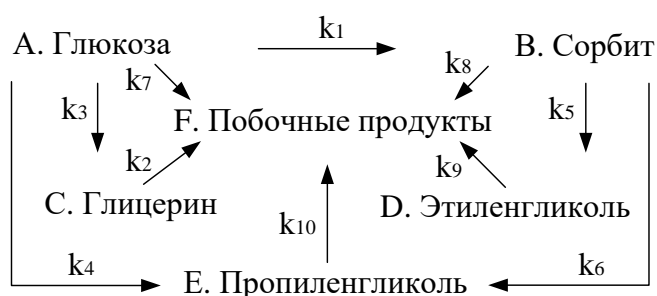


Рисунок 1 – Схема гидрогенолиза глюкозы до гликолей в присутствии магнитного катализатора 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/СПС MN270.

При исследовании кинетики гетерогенных каталитических реакций важным является исключение из общей картины процесса внешнедиффузионных ограничений на границах раздела газообразной, жидкой и твёрдой фаз. Для этого была получена зависимость времени полупревращения ( $\tau_{0,5}$ ) глюкозы от режима перемешивания, которая показала, что при режимах, соответствующих 600-650 оборотам пропеллерной мешалки в минуту,  $\tau_{0,5}$  становится величиной постоянной, что свидетельствует о протекании реакции в кинетической области. Согласно теории гетерогенного катализа [16, 17], скорость гетерогенной каталитической реакции в кинетической области пропорциональна нагрузке на катализатор  $q = C_0/C_{кат}$ , где  $C_0$  – концентрация субстрата,

$C_{\text{кат}}$  – концентрация катализатора. Результаты экспериментов показали, что зависимость времени полупревращения глюкозы от нагрузки на катализатор имеет линейный характер, как и зависимость  $\ln(\tau_{0,5}) - \ln(q)$ . В таком случае, для построения кинетической модели можно использовать параметр  $\theta$  (приведённое время), равный отношению  $\tau/q$ , где  $\tau$  – время реакции.

Для обобщения экспериментальных данных, полученных при различных значениях нагрузки на катализатор ( $q$ ), был совершён переход к безразмерным концентрациям глюкозы и продуктам её гидрогенолиза:  $X_i = C_i/C_0$ , где  $C_i$  - текущая концентрация продукта, моль/л;  $C_0$  - текущая концентрация глюкозы, моль/л. Приведенные к такому виду экспериментальные данные были представлены в виде семейства кривых в координатах  $X_i \sim \theta$ . Таким образом, математическое описание экспериментальных данных после перехода к безразмерным концентрациям  $X_i$  можно представить в виде системы дифференциальных уравнений вида:

$$(dX_A/d\theta) = -k_1[A] - k_3[A] - k_4[A] - k_7[A]$$

$$(dX_B/d\theta) = k_1[A] - k_5[B] - k_6[B] - k_8[B]$$

$$(dX_C/d\theta) = k_3[A] - k_2[C]$$

$$(dX_D/d\theta) = k_5[B] - k_9[D]$$

$$(dX_E/d\theta) = k_4[A] + k_6[B] - k_{10}[E]$$

$$(dX_F/d\theta) = k_7[A] + k_8[B] + k_2[C] + k_9[D] + k_{10}[E],$$

где  $(dX_i/d\theta)$  - скорость реакции при единичной начальной концентрации субстрата  $C_0 = 1$  моль/л и единичной концентрации катализатора  $C_{\text{кат}} = 1$  моль/л.

Обратная задача была решена явным интегральным методом с использованием пакета программ новосибирского Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Расчётные данные сравнивались с полученными экспериментально. По значению среднеквадратичного отклонения (СКО) из нескольких возможных вариантов систем дифференциальных уравнений была выбрана математическая модель, наиболее адекватно описывающая экспериментально полученные данные (рис. 2).

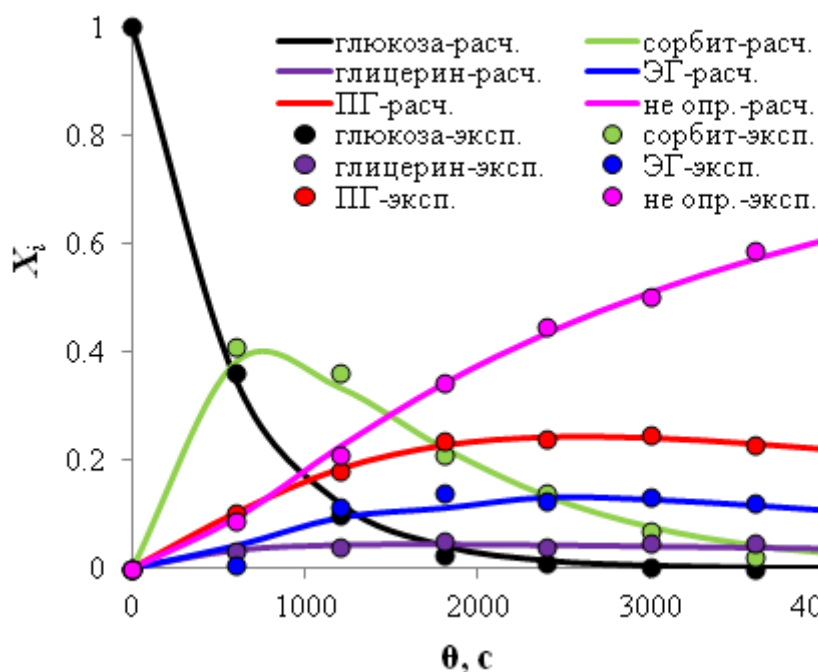


Рисунок 2 – Зависимость  $X_i \sim \theta$  для гидрогенолиза глюкозы на катализаторе 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/СПС MN270.

Данная модель предполагает отсутствие адсорбционных (или координационных) взаимодействий в исследуемой системе. Расчётные значения параметров модели приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты решения обратной задачи для кинетической модели гидрогенолиза глюкозы.

Параметр, (моль/моль) <sub>n</sub> ·с <sup>-1</sup>	Значение	Параметр, (моль/моль) <sub>n</sub> ·с <sup>-1</sup>	Значение
$k_1$	$1,47 \pm 0,07 \cdot 10^{-3}$	$k_6$	$3,41 \pm 0,17 \cdot 10^{-4}$
$k_2$	$1,14 \pm 0,06 \cdot 10^{-4}$	$k_7$	$4,55 \pm 0,23 \cdot 10^{-5}$
$k_3$	$9,72 \pm 0,49 \cdot 10^{-5}$	$k_8$	$4,35 \pm 0,22 \cdot 10^{-4}$
$k_4$	$1,45 \pm 0,07 \cdot 10^{-4}$	$k_9$	$2,81 \pm 0,14 \cdot 10^{-4}$
$k_5$	$2,90 \pm 0,14 \cdot 10^{-4}$	$k_{10}$	$1,61 \pm 0,08 \cdot 10^{-4}$

Среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от расчетных:  $1,30 \cdot 10^{-2}$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (20-08-00079).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Xin H., Hu X., Cai Ch., Wang H., Zhu Ch., Li S., Xiu Zh., Zhang X., Liu Q., Ma L. // Frontiers in Chemistry. 2020. Vol. 8. 333. P. 1-20.



- [2] Binder J.B., Raines R.T. // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131 (5). P. 1979-1985.
- [3] Manaenkov O., Mann J., Kislitz O., Losovyj Y., Stein B., Morgan D., Pink M., Lependina O., Shifrina Z., Matveeva V., Sulman E., Bronstein L., 2016.// ACS Appl. Mater. Interfaces. Vol. 8. P. 21285-21293.
- [4] Mounquengui-Diallo M., Sadier A., Noly E., Da Silva Perez D., Pinel C., Perret N., Besson M. // Catalysts. 2019. Vol. 9. P. 740.
- [5] Yue H., Zhao Y., Ma X., Gong J. // Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41. N 11. P. 4218-4244.
- [6] Zheng M., Pang J., Sun R., Wang A., Zhang T. // ACS Catal. 2017. Vol. 7. P. 1939-1954.
- [7] Gu M., Shen Zh., Yang L., Dong W., Kong L., Zhang W., Peng B.-Yu, Zhang Y. // Catalysts. Scientific Reports. 2019. Vol. 9. P. 11938.
- [8] Rinaldi R. Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization. RSC Publishing, 2014. 310 p.
- [9] Ribeiro L.S., Orfao J.J.M., Pereira M.F.R. // Bioresource Technology. 2018. Vol. 263. P. 402-409.
- [10] Guo X., Guan J., Li B., Wang X., Mu X., Liu H. // Scientific Reports. 2015. Vol. 5(1). P. 16451-16460.
- [11] Shifrina Z.B., Bronstein L.M. // Frontiers in Chemistry. 2018. Vol 6. Article 298. P. 1-6.
- [12] García-Sancho C., Luque R. // Catalysts. 2021. Vol. 11. P. 649.
- [13] Axet M.R., Philippot K. // American Chemical Society. 2020. Vol. 120 (2). P.1085-1145.
- [14] Манаенков О.В., Кислица О.В., Раткевич Е.А., Сульман М.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. Вып. 2. С. 59-63.
- [15] Ермакова А., Аникеев В.И., Гудков А.В., Бобрин А.С. // Теор. основы хим. технологии. 1995. Т. 29. Вып. 1. С. 61-70.
- [16] Schlögl R. Heterogeneous Catalysis. Angewandte Chemie International Edition 2015. Vol. 54(11). P. 3465-3520.
- [17] Barbato M., Bruno C. Heterogeneous Catalysis: Theory, Models and Applications. Molecular Physics and Hypersonic Flows. 1996. P. 139-160.

**ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И СОЛЬВАТОХРОМНЫЕ ПАРАМЕТРЫ  
ПОЛЯРНОСТИ СИСТЕМЫ ДИОКСИД УГЛЕРОДА-БУТАНОЛ  
ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ**

*В.И. Ретина, А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец*

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
г.Архангельск, Россия*

Определены кислотные, иодные, эфирные числа и числа омыления масел, выделенных методами циркуляционной и сверхкритической флюидной экстракции из растительного сырья.

## ВВЕДЕНИЕ

Сверхкритические флюиды обладают высокой растворяющей способностью, сохраняя, при этом, все преимущества «зеленых» растворителей. Сверхкритический диоксид углерода, используемый наиболее часто, обладает многочисленными достоинствами - низкой стоимостью, возможностью получения с высокой степенью чистоты, невоспламеняемостью, инертностью по отношению к многим веществам, умеренными критическими параметрами (температура – 314 К, давление – 73 атм), смешиваемостью с большим спектром органических растворителей, слабым поглощением в ультрафиолетовом диапазоне длин волн, низкими параметрами вязкости и поверхностного натяжения. CO<sub>2</sub> нетоксичен и при нормальных условиях испаряется, что позволяет получать продукт высокой степени чистоты. Однако, диоксид углерода, и в суб-, и сверхкритическом состоянии является неполярным растворителем, поэтому нередко требует применения соразтворителя, позволяющего регулировать его растворяющую способность. В качестве таких соразтворителей применяют n-спирты, ацетон, ксилолы и другие органические вещества, способные образовывать гомогенные системы с CO<sub>2</sub>. При этом возникает необходимость определения условий, в которых такие бинарные системы будут однофазны, а также параметров полярности, которые будут характеризовать бинарную систему в зависимости от ее состава.

Целью данной работы является определение условий гомогенного состояния и сольватохромных параметров полярности системы диоксид углерода – бутанол при повышенных температурах и давлениях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена на экспериментальной установке, включающей сверхкритический экстрактор MV-10ASFE производства Waters (Milford, USA), спектрофотометр Specord S300 UV VIS (Shimadzu Corp, Япония) и встроенную проточную термостатируемую ячейку со стеклами из искусственного сапфира. В качестве сольватохромных индикаторов при спектрофотометрическом определении  $\beta$  использовали 4-нитрофенол (99%, АО Вектон), и 4-нитроанизол (97%, Sigma-Aldrich, Германия) для определения  $\pi$ . Абсолютная ошибка определения положения характеристического максимума поглощения составила  $\pm 0,1$  нм. Параметры Камлетта  $\beta$  и  $\pi$  рассчитывали по характеристическим полосам поглощения 4-нитрофенола ( $\nu_{\text{PNP}}$ ) и 4-нитроанизола ( $\nu_{\text{PNA}}$ ), соответственно, по уравнениям [1]:

$$\pi = \frac{34,12 - \nu_{\text{PNA}}}{2,34}$$

$$\beta = \frac{31,10 - 3,14\pi - v_{pNF}}{2,79}$$

Опыты проводили при температурах от 313 до 353 К, изменяя давление от 100 до 300 атм. Мольную долю бутанола в системе варьировали от 0,1 до 0,9.

Момент разделения фаз или опалесценции фиксировали визуально с помощью Web-camera Hp DC-B6. Сначала наблюдали прозрачную гомогенную систему, затем помутнение системы (опалесценцию), и в конечном счете – расслоение и границу раздела фаз.

Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Давление гомогенизации (атм) системы диоксид углерода – бутанол при различных температурах

Мольная доля бутанола, %	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
313К	75	74	72	67	63	58	54	52	50
333 К	106	103	96	86	76	65	57	55	53
353 К	132	131	123	106	93	71	57	56	54

Из полученных данных видно, что при температурах 353 К, 333 К и 313 К и при давлении выше 132 атм, 106 атм и 75 атм, соответственно, система н-бутанол – сверхкритический CO<sub>2</sub> является гомогенной.

В таблице 2 приведены результаты расчетов параметра основности Камле-Тафта  $\beta$  для бинарной системы диоксид углерода – спирт при повышенных температурах и давлениях в диапазоне изменения мольной доли бутанола от 0,1 до 0,9. Параметр основности Камле-Тафта  $\beta$  является мерой донорной способности растворителя.

Из таблицы 2 видно, что уже при мольной доле бутанола в бинарной системе около 0,2 параметр основности  $\beta$  существенно снижается, принимая значения, близкие к нулю. Изменение давления в системе от 100 до 300 атм практически не влияет на значения  $\beta$  для бинарной системы определенного состава. При высокой температуре (353 К) и низком давлении (100 атм) не удалось определить значения  $\beta$ , поскольку в этих условиях система, содержащая до 0,5 мольной доли бутанола гетерогенна, что и было установлено при изучении фазового состояния системы в зависимости от состава.

Таким образом, установлены границы гомогенного существования бинарной системы диоксид углерода – бутанол при повышенных давлениях (выше  $P_{кр}$  для диоксида углерода) при температурах от 313 до 353 К при изменении мольной доли бутанола от 0 до 0,95. Выявлено существенное отличие значения параметра основности Камле-Тафта  $\beta$  для бинарной системы диоксид углерода – бутанол от параметра основности диоксида углерода уже при содержании спирта в системе около 0,2 мольной доли.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (САФУ)

Таблица Параметр основности Камле-Тафта  $\beta$  для системы диоксид углерода-бутанол

Мольная доля бутанола	313 К					333 К					353 К				
	100 атм	150 атм	200 атм	250 атм	300 атм	100 атм	150 атм	200 атм	250 атм	300 атм	100 атм	150 атм	200 атм	250 атм	300 атм
0	0,69*	0,67	0,70	0,70	0,76	0,74	0,69	0,69	0,78	0,78	0,78	0,72	0,72	0,78	0,81
0,19	-0,18	-0,13	-0,10	-0,10	-0,03	-0,44	-0,21	-0,18	-0,16	-0,16	-	-0,28	-0,26	-0,23	-0,21
0,47	-0,13	-0,10	-0,10	-0,08	-0,05	-0,23	-0,18	-0,18	-0,16	-0,16	-	-0,18	-0,21	-0,18	-0,18
0,67	0,07	0,10	0,10	0,11	0,10	-0,01	0,02	0,02	0,05	0,06	-0,21	-0,05	-0,01	0,02	0,02
0,82	-0,13	-0,10	-0,10	-0,10	-0,10	-0,10	-0,13	-0,13	-0,13	-0,13	-0,16	-0,13	-0,13	-0,13	-0,18
0,95	-0,05	-0,03	-0,03	-0,01	-0,03	-0,08	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,08	-0,05	-0,03	-0,05	-0,03

- - Данные из работы Т.Э.Скребец\*, А.Д.Ивахнов, К.С.Садкова, К.Г.Боголицын. Сольватохромные параметры полярности бинарных систем диоксид углерода – спирт при повышенных температурах и давлениях// Журнал аналитической химии. 2021. Том 95. № 11. С. 1687–1695

## **ВЫДЕЛЕНИЕ ЦЕЛЕВОЙ ТЕРАПЕВТИЧЕСКОЙ КОМПОНЕНТЫ ИЗ ГРИБА ЧАГИ (INONOTUS OBLIQUUS) В РАМКАХ СКФ ЭКСТРАКЦИОННОГО ПРОЦЕССА**

*Л.Ю. Сабирова, Л.Ю. Яруллин, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов  
ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический  
университет, Казань, Россия.*

Ученые Государственного научного центра (ГНЦ) вирусологии и биотехнологии "Вектор" Роспотребнадзора установили, что водный экстракт "березового гриба" (чаги, *Inonotus obliquus*) подавляет развитие коронавируса SARS-CoV-2. Экстракты гриба "показали высокую ингибирующую активность в отношении SARS-CoV-2", говорится в публикации. А поскольку чага обладает выраженным защитным действием и низкой токсичностью, можно говорить о перспективности создания на ее основе противовирусных препаратов. Действительно химические исследования показали, что чага содержит большое количество биоактивных соединений, которые связаны с пользой для здоровья и иммуномодулирующим действием чаги. Было показано, что эти компоненты обладают антиоксидантной, противоопухолевой и противовирусной активностью и способностью повышать иммунитет против заражения патогенными микробами. Экстракты чаги использовались для лечения различных заболеваний, таких как туберкулез, сахарный диабет и различные виды рака. Доказано, что они обладают ингибирующим действием на многие виды рака, например, меланома, рак головного мозга, рак молочной железы, рак шейки матки, рак кишечника, рак печени и т.д.

В традиционных методах экстракции растительного сырья применяются различного рода растворители, однако органические растворители сравнительно узко специфичны и не всегда обеспечивают извлечение из сырья полного комплекса биологически активных соединений. Более того, при этом всегда возникает проблема отделения от экстракта остатков растворителя, причем технологические параметры этого процесса зачастую таковы, что могут привести к частичному или даже полному разрушению некоторых компонентов экстракта, что, в свою очередь, обуславливает изменение не только состава, но свойств выделенного экстракта.

Перспективным способом экстракции является метод сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ), в котором используется растворитель в сверхкритическом флюидном состоянии.

Из-за более строгих экологических норм и постоянного совершенствования технологических инноваций СКФЭ в предыдущие годы получил более широкое признание и уже применялся к множеству пищевых и органических природных материалов. Получаемые с помощью предлагаемой технологии экстракты полностью натуральны, что подтверждается их химическим анализом. Кроме того, привлекает и высокая экологичность самого технологического процесса, например, углекислый газ не является токсичным веществом, а из экстракта он практически полностью удаляется на последних этапах технологического цикла, причем для этого не требуется проведения каких-либо дополнительных мероприятий. Интересно и то, что параметрами технологического процесса обеспечивается уникальная микробиологическая чистота получаемой продукции, удовлетворяющая самым строгим современным требованиям по применению растительных экстрактов в пищевой, парфюмерно-косметической и фармацевтической областях промышленности.

Несмотря на многочисленные существующие способы экстракции гриба чаги, основанные на использовании разных растворителей, полноценные сведения об использовании СКФЭ экстракционного процесса в технологии получения экстрактов березового гриба отсутствуют.

Основной задачей настоящей работы, наряду с экстракцией гриба чаги, являлось определение оптимальных термодинамических параметров сверхкритической флюидной экстракции путем анализа состава, полученных тотал-экстрактов. Эта работа может стать отправной точкой для дальнейших исследований методов зеленой экстракции биоактивных соединений из не изученных природных ресурсов.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ**

*И.З. Салихов<sup>1</sup>, Т.Р. Ахметзянов<sup>1</sup>, В.Ф. Хайрутдинов<sup>1</sup>, Ф.Р. Габитов<sup>1</sup>, Ф.М. Гумеров<sup>1</sup>,  
И.М. Абдулагатов<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань*

*<sup>2</sup>ФГБОУ ВО "Дагестанский государственный университет", г. Махачкала*

В работе представлено описание методики и оборудования для исследования фазового

равновесия двойных систем. Для получения насыщенного раствора используется статическая ячейка постоянного объёма с сапфировыми окнами, а для анализа фаз – гравиметрический способ. Приведены результаты экспериментального исследования бинарных систем «дифенил – пропан/бутан» и «фенол– пропан/бутан», осуществленного в интервале температур 403-443 К и диапазоне давлений 0.88-7 МПа.

Знание фазовых равновесий систем при высоком давлении важно для понимания процессов в промышленности и в природе. Это важно для проектирования и оптимизации процессов разделения и химических реакций под высоким давлением [1-4].

Поведение жидкостей при высоком давлении часто бывает сложным и трудным для прогнозирования. При высоких давлениях отклонения от идеального поведения становятся намного больше, чем при атмосферном или умеренном давлениях. Еще одним недостатком использования методов прогнозирования является то, что молекулы вещества при высоком давлении, особенно сверхкритическом флюидном состоянии, могут образовывать ассоциаты содержащие несколько функциональных групп. Таким образом, экспериментальное исследование часто является единственным достоверным методом определения поведения фаз при высоких давлениях [5,6]. Для определения фазового равновесия при высоких давлениях используется много разных методов.

Схема экспериментальной установки, предназначенной для исследования фазового равновесия «жидкость – пар» бинарных систем с использованием оптической ячейки, приведена на рисунке 1.

Экспериментальная установка (рис. 1) состоит из системы создания, регулирования и измерения давления, системы измерения и регулирования температуры, сосуда равновесия, системы вакуумирования, узла качания и аналитической части.

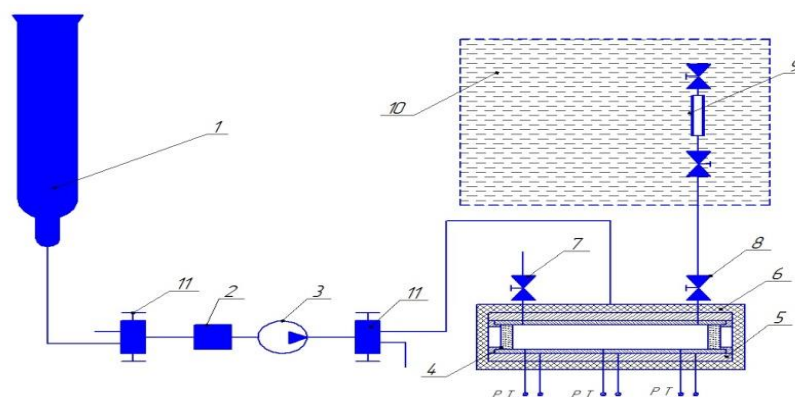


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки для исследования фазового равновесия бинарных систем: 1 – баллон; 2 – фильтр-осушитель; 3 – насос; 4 – оптическая ячейка высокого давления; 5 – медная рубашка; 6 – термоизоляция; 7 – вентиль для отбора верхней (газовой) фазы; 8 – вентиль для отбора нижней (жидкой) фазы; 9 – пробоотборник; 10 – термостатирующая ванна; 11 – вентиль

На рисунках 2 и 3 представлены результаты экспериментального исследования бинарных систем «дифенил – пропан/бутан» и «фенол – пропан/бутан», соответственно.

В результате исследования фазового равновесия систем «дифенил – пропан/бутан» и «фенол – пропан/бутан» (рис.2 в 3) с использованием оптической ячейки высокого давления установлена их принадлежность к фазовому поведению I-II типа (по классификации D.F.Williams). Неопределённость результатов исследования фазового равновесия для рассмотренных выше систем оценивается как (2.2-5.5) %.

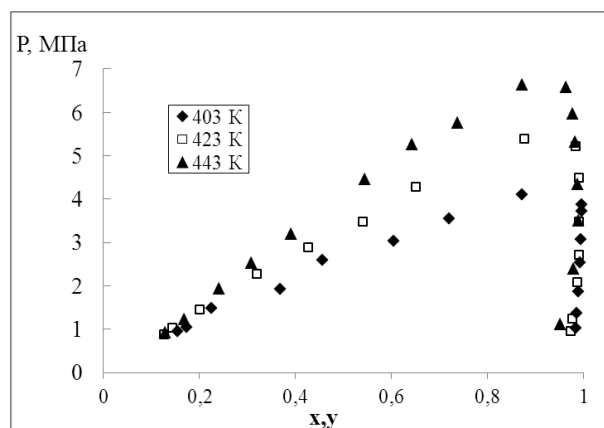


Рисунок 2 – Фазовое равновесие бинарной системы «дифенил – пропан/бутан».



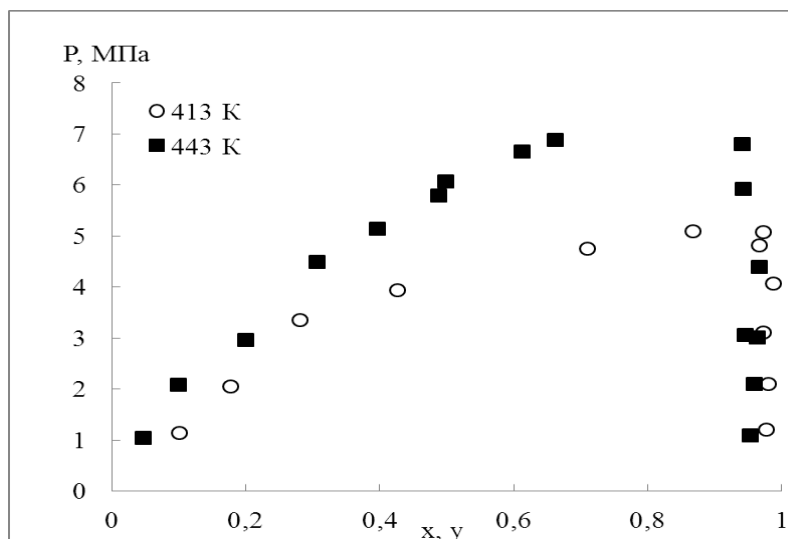


Рисунок 3 – Фазовое равновесие бинарной системы «фенол – пропан/бутан»

Разработанная установка и методика является универсальной для исследования фазового равновесия, как индивидуальных систем, так и бинарных систем.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10029).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И.Ш. Хабриев, Т.Р. Ахметзянов, И.И. Набиуллин, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров. Исследование растворимости парацетамола в органических растворителях применительно к сверхкритическому флюидному SAS процессу диспергирования лекарственных препаратов // Вестник Казан. Технол. Ун-та. 2014. Т.17. №22. С. 81-83.
2. F.M. Gumerov, M.I. Farakhov, V.F. Khairutdinov, T.R. Akhmetzyanov, F.R. Gabitov, E.E. Kameneva. Impregnation of carbonate rock by deasphalted oil with the use of a supercritical fluid impregnation process // Petroleum science and technology. 2017. Т.35. №2. P.163-168.
3. V. F. Khairutdinov, T. R. Akhmetzyanov, F. R. Gabitov, Z. I. Zaripov, M. I., Farakhov, A. V. Mukhutdinov, F. M. Gumerov and R. S. Yarullin. Extraction of oil-products from oil sludge with the use of liquid and supercritical fluid extraction processes with propane-butane extractant // Petroleum science and technology. 2016. Т.34. №.4. P.372-378.
4. Gumerov FM, Farakhov MI, Khayrutdinov VF, Gabitov, RF, Zaripov ZI, Khabriyev IS, Akhmetzyanov TR. Improvement of functionality of carbonate macadam via supercritical fluid impregnation with bituminous compounds / Russian Journal of Physical Chemistry B. 2016. Vol.10, Issue: 7, P.1053-1061.
5. V.F. Khairutdinov, I.S. Khabriev, T.R. Akhmetzyanov, I.Z. Salikhov, I.M. Abdulagatov. VLE measurements of biphenyl in supercritical binary mixture of (0.527propane/0.473n-butane) // Journal of Molecular Liquids. 2021, 342, 117541.
6. V.F.Khairutdinov, F.M.Gumerov, F.R. Gabitov, T.R. Akhmetzyanov, I.M. Abdulagatov. New Design of the High-Pressure Optical Cell for Vapor-Liquid Equilibrium Measurements. Supercritical Binary Mixture (Propane/n-Butane) + Acetophenone // Journal of Chemical and Engineering Data, 2020, 65(7), стр. 3306–3317

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА ЛЮМИНОФОРНОГО СОЕДИНЕНИЯ В ОБЪЕМЕ НЕОРГАНИЧЕСКОГО АЭРОГЕЛЯ НА ЭТАПЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ

*Е.Н. Сулова, Д.А. Кунаев, А.Е. Лебедев, Н.В. Меньшутина*

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, кафедра  
химического и фармацевтического инжиниринга*

Описана методика получения гидрофобного геля на основе диоксида кремния и синтез люминофорного соединения в его объеме на этапе сверхкритической сушки. Были исследованы свойства материалов и подтверждена возможность синтеза люминофорного соединения в гидрофобном материале.

## **Введение**

Неорганические аэрогели – высокопористые материалы, состоящие на 90-99% из воздуха. Благодаря этому они обладают низкой плотностью и теплопроводностью, высокой удельной площадью поверхности и термостойкостью [1,2]. За счет своих уникальных свойств распространено применение аэрогелей в качестве матриц-носителей функциональных соединений и материалов [3], теплоизоляционных материалов [4], сорбентов и фильтров различного назначения [5]. Так как неорганические аэрогели являются гигроскопичными, их поверхность модифицируют для придания материалу гидрофобных свойств [6]. После модификации гидрофобные аэрогели отличаются высокой прочностью и неприхотливы при долгом хранении.

Так как люминофорные соединения применяются при производстве панелей OLED-дисплеев, биодатчиков, светодиодов [7], то важно сохранять их чистоту от воздействий окружающей среды. Для этого в данной работе предлагается синтезировать люминофорные соединения внутри гидрофобной аэрогельной матрицы для минимизации загрязнения веществ при производстве и транспортировке. Кроме того, новые гибридные материалы можно использовать в промышленности, например, при производстве белых светодиодов.

## **Экспериментальная часть**

Гели на основе диоксида кремния получали с помощью двухстадийного золь-гель метода. Для получения золя прекурсор – тетраэтоксисилан (ТЭОС), растворитель –

изопропиловый спирт (ИПС) и кислотный катализатор – водный раствор соляной кислоты (0.01 М HCl) смешивали в мольном соотношении 1:7:3.6 моль соответственно. Через 24 часа, для инициирования гелеобразования, к полученному золю добавляли основной катализатор – водный раствор аммиака (0.5 М NH<sub>3</sub>) в соотношении ТЭОС: NH<sub>3</sub> = 1:2.7 моль. После перемешивания раствор помещали в цилиндрические формы для получения монолитов гелей.

Для придания гидрофобных свойств материалу необходимо провести модификацию поверхности гелей. В качестве гидрофобизирующего агента был выбран триметилхлорсилан (ТМХС), который плохо растворяется в ИПС. Поэтому предварительно перед гидрофобизацией проводили замену растворителя в гелях на гексан. Затем гели помещали в четырехкратный объем 3/5% раствора ТМХС в гексане и оставляли при температуре 60°C на 24 часа.

В данной работе в качестве комплексообразователя люминофорного соединения (Bq<sub>3</sub>) был выбран 8-оксихинолин (8-hq), в качестве лиганда – ион бора (B<sup>3+</sup>). Синтез Bq<sub>3</sub> проводили на этапе сверхкритической сушки гидрофобных гелей, так как 8-hq хорошо растворим в сверхкритическом диоксиде углерода. Предварительно проводили внедрение ионов B<sup>3+</sup> в объем гелей. Для этого гидрофобные гели трижды помещали в четырехкратный объем 0.05% борной кислоты (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) в ИПС.

Затем, для синтеза Bq<sub>3</sub>, гели выдерживали в аппарате высокого давления вместе с 8-hq при температуре 40°C и давлении 120 бар в течении часа. Схематичное описание процессов получения люминофорных материалов на основе гидрофобных гелей представлено на Рисунок 5.



Рисунок 5. Схематичное описание процессов получения люминофорных материалов на основе гидрофобных аэрогелей

После синтеза проводилась сверхкритическая сушка гелей в течении 8-9 часов при температуре 40°C, давлении 120 бар и массовом расходе диоксида углерода 500 г/ч.

### Результаты

В данной работе исследовалось влияние концентрации ТМХС на конечные

свойства люминофорных материалов ( Таблица 1).

Таблица 1. Варьируемые параметры процесса гидрофобизации при получении люминофорных материалов на основе гидрофобных аэрогелей

Образец	Экспериментальная концентрация $\text{H}_3\text{BO}_3$ , масс. %	Концентрация ТМХС, масс. %
ГБ-Si-3- $\text{Vq}_3$	0.05	3
ГБ-Si-5- $\text{Vq}_3$		5

Изображения полученных образцов представлены на Рисунок 6.

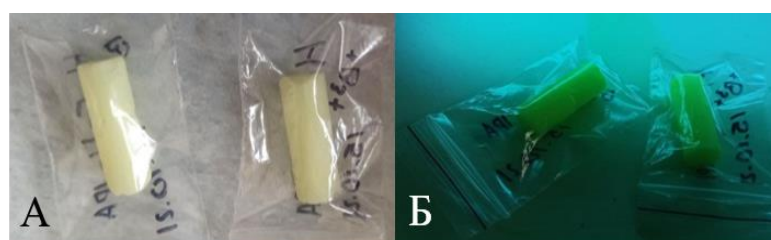


Рисунок 6. Фотографические изображения люминофорных материалов на основе гидрофобных аэрогелей: А – при дневном освещении, Б – при длине волны возбуждения 410 нм

На изображениях видно, что люминофорные материалы являются непрозрачные и обладают явной люминесценцией при ультрафиолетовом излучении. Значения интенсивности фотолюминесценции представлены ниже (Рисунок 7).

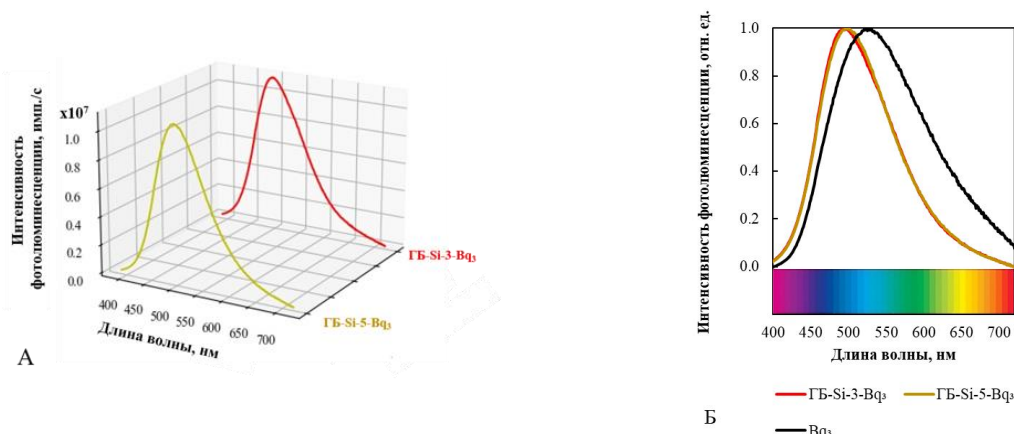


Рисунок 7. Спектры фотолюминесценции (А) и нормированные спектры фотолюминесценции (Б) образцов ГБ-Si-3- $\text{Vq}_3$  и ГБ-Si-5- $\text{Vq}_3$  при длине волны возбуждения 380 нм

Из полученных данных видно, что концентрация ТМХС не значительно влияет на интенсивность и пики фотолюминесценции образцов. Так же можно заметить, что пик фотолюминесценции образцов имеет сдвиг в синюю область спектра, по сравнению с  $\text{Vq}_3$ . Возможно, смещение пика происходит из-за пористой структуры аэрогеля.

В ходе исследований был получен также гибридный материал на основе гидрофобного аэрогеля. Так же был успешно проведен синтез люминофорного соединения непосредственно внутри пористой структуры аэрогелей с применением сверхкритических технологий.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России, FSSM–2020–0003.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Ding J. et al. Preparation and characterization of hollow glass microsphere ceramics and silica aerogel/hollow glass microsphere ceramics having low density and low thermal conductivity // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 831. P. 154737.
- [2] Guo J.F. et al. Inhibited radiation transmittance and enhanced thermal stability of silica aerogels under very-high temperature // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47, № 14. P. 19824–19834.
- [3] Lamy-Mendes A. et al. Influence of 1D and 2D carbon nanostructures in silica-based aerogels // *Carbon*. 2021. Vol. 180. P. 146–162.
- [4] Lamy-Mendes A. et al. Progress in silica aerogel-containing materials for buildings' thermal insulation // *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 286. P. 122815.
- [5] Wang W. et al. 2D/3D amine functionalised sorbents containing graphene silica aerogel and mesoporous silica with improved CO<sub>2</sub> sorption // *Separation and Purification Technology*. 2019. Vol. 222. P. 381–389.
- [6] Çok S.S., Gizli N. Hydrophobic silica aerogels synthesized in ambient conditions by preserving the pore structure via two-step silylation // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46, № 17. P. 27789–27799.
- [7] Chen J., Zhao F., Ma D. Hybrid white OLEDs with fluorophors and phosphors // *Materials Today*. 2014. Vol. 17, № 4. P. 175–183.

#### **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ХИТОЗАНОВЫХ АЭРОГЕЛЕЙ В ФОРМЕ МИКРОЧАСТИЦ МЕТОДОМ РАСПЫЛЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОРСУНКИ**

*А.А. Уварова, Д.Д. Ловская, М.С. Мочалова*

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*

В данной статье рассмотрен и изучен процесс получения аэрогелей на основе хитозана в форме микрочастиц методом распыления с использованием форсунки. Проведена серия экспериментов по получению микрочастиц аэрогелей. Проведена оценка параметров, которые влияют на конечные свойства получаемых материалов.

Аэрогели представляют собой высокопористые материалы с уникальными физическими и химическими свойствами, сочетающие в себе значения высокой площади поверхности, высокой пористости и низкой плотности. Для получения данных материалов используется процесс сверхкритической сушки (СКС), который позволяет сохранить нанопористую структуру геля и предотвратить явление схлопывания пор, защищая высушенный продукт от разрушения [1].

Хитозан — это природный линейный полиаминосахарид. Отличительными свойствами аэрогелей на основе хитозана являются биоразлагаемость и биосовместимость [2]. Именно эти качества в сочетании с большим разнообразием химических свойств делают их перспективными материалами для использования в различных сферах науки. Форма получаемых аэрогелей может быть различна, но хитозановые аэрогели в форме микрочастиц особенно перспективны для применений в области медицины, тканевой инженерии, фармацевтики и пищевой промышленности [2–4].

Основными стадиями получения аэрогелей на основе хитозана в форме микрочастиц являются:

1. приготовление исходного раствора хитозана в растворе уксусной кислоты и раствора сшивающего агента (в данном исследовании использовался раствор гидроксида натрия, NaOH);
2. формирование капель методом распыления с использованием форсунки и гелеобразование;
3. отмывка микрочастиц от раствора гидроксида натрия и непрореагировавших веществ;
4. замена растворителя;
5. подготовка к сушке;
6. сушка в сверхкритических условиях.

Процесс получения микрочастиц аэрогелей на основе хитозана схематично представлен на рисунке 1.

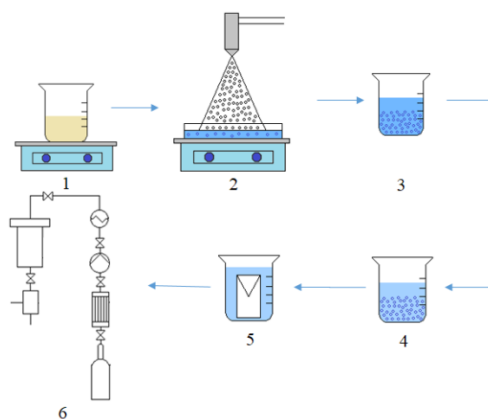


Рисунок 1 – Процесс получения микрочастиц аэрогелей на основе хитозана

Процесс формирования микрочастиц геля на основе хитозана происходит при попадании капель в раствор сшивающего агента. Раствор хитозана распыляют с использованием форсунки в емкость, заполненную раствором NaOH. Данный тип форсунок (внешнего смешения) был выбран, потому что такие форсунки используются для распыления относительно вязких жидкостей, к которым относится раствор хитозана. В качестве формы факела распыла был использован «полный конус». Факел распыла «полный конус» обеспечивает равномерное распределение жидкости. Данное преимущество позволяет получать микрочастицы с узким распределением по размеру.

Заключительным этапом получения хитозановых аэрогелей в форме микрочастиц является сверхкритическая сушка, которая проводилась в аппарате высокого давления в течение 8 часов при давлении 140 атм, температуре 40 °С. Концентрации реагентов при получении образцов P1 – P4 приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Концентрации всех реагентов при получении образцов P1-P4 микрочастиц аэрогелей на основе хитозана

Образец	$C_{\text{хит}}$ , г/мл	$C_{\text{уксусной кислоты}}$ , г/мл	$C_{\text{NaOH}}$ , г/мл	$C_{\text{пльороник}}$ , масс%	$P_{\text{установки}}$ , МПа
P1	0.01	0.006	0.04	0	0.01
P2	0.01	0.012	0.04	0.05	0.01
P3	0.01	0.006	0.004	0	0.01
P4	0.01	0.012	0.04	0	0.01

Проведены комплексные исследования полученных микрочастиц аэрогеля на основе хитозана, которые представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты аналитических исследований микрочастиц аэрогеля на основе хитозана, полученных методом распыления с использованием форсунки

Образец	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{пор}$ , нм	$\rho_{истинная}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{частицы}$ , г/см <sup>3</sup>	П, %	Среднечисленные диаметры
P1	250	1.49	24	2.050	0.03	99	292
P2	253	1.50	24	2.368	0.03	99	296
P3	224	1.35	26	1.676	0.03	98	132
P4	237	1.44	25	1.909	0.04	98	317

Аналитические исследования проводились в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Результаты проведенных экспериментальных исследований процессов получения микрочастиц аэрогелей на основе хитозана показали, что диаметр пор лежит в пределах 24-26 нм, удельная площадь поверхности достигает 253 м<sup>2</sup>/г, значение пористости составляет до 99%. Результаты показывают, что при добавлении стороннего полимера уменьшается размер микрочастиц и увеличивается площадь удельной поверхности. При использовании раствора гидроксида натрия меньшей концентрации это приводит к уменьшению удельной площади поверхности, объема пор и размера микрочастиц.

Полученные хитозановые аэрогели в форме микрочастиц можно использовать в качестве перспективных систем доставки лекарственных препаратов для перорального введения, например, для борьбы с заболеваниями легких или для назального введения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2020-792.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. García-González C.A., Alnaief M., Smirnova I. Polysaccharide-based aerogels - Promising biodegradable carriers for drug delivery systems // Carbohydr. Polym. – 2011. – V. 86. – №. 4. – P. 1425–1438.
2. Lovskaya D., Menshutina D., Mochalova M. et al. Chitosan-Based Aerogel Particles as Highly Effective Local Hemostatic Agents. Production Process and In Vivo Evaluations // Polymers. – 2020. – Volume 12. – Issue 9. – № 2055.
3. Ganesan K. et al. Review on the production of polysaccharide aerogel particles // Materials (Basel). – 2018. – V. 11. – № .11. – P. 1–37.
4. Alnaief M., Obaidat R.M., Alsmadi M.M. Preparation of hybrid alginate-chitosan aerogel as potential carriers for pulmonary drug delivery // Polymers (Basel). – 2020. – V. 12. – №. 10. – P. 1–17.



## **ФУРЬЕ-АНАЛИЗ ДИНАМИЧЕСКИХ СПЕКЛ-КАРТИН ПРИМЕНИТЕЛЬНО К МОНИТОРИНГУ СКФ-СИНТЕЗА ВЫСОКОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ**

*Е.В. Ушакова<sup>1</sup>, М.В. Алонова<sup>1</sup>, Д.А. Зимняков<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup>СГТУ имени Гагарина Ю. А., г. Саратов, e-mail: katushakova96@ya.ru*

*<sup>2</sup>Институт проблем точной механики и управления РАН, г. Саратов*

В работе рассмотрен метод Фурье-анализа пространственно-временных распределений интенсивности рассеянного лазерного излучения в качестве диагностического подхода для изучения особенностей микроскопической динамики высокопористых полимерных матриц в процессе их формирования. Данный метод основан на генерации и последующем Фурье-преобразовании пространственно-временных разверток динамических спеклов, формируемых при рассеянии лазерного излучения в синтезируемой полимерной пене. Исследовались образцы вспениваемого полилактида, предварительно пластифицированного в атмосфере субкритического/сверхкритического диоксида углерода. Выявлена взаимосвязь между особенностями Фурье-образов пространственно-временных разверток спекл-полей и условиями вспенивания полилактида (в частности, скоростью сброса давления при вспенивании).

Ключевые слова: СКФ-синтез; полилактидная пена; сверхкритический флюид; диоксид углерода, многократное рассеяние; пространственно-временная развертка, Фурье-анализ

В течение сорока лет диагностические методы, основанные на применении анализа и обработки спекл-картин (рис. 1), проявили себя как эффективные методы для исследования случайно-неоднородных сред на микроскопическом уровне. К настоящему времени выполнен ряд значимых работ, посвященных рассмотрению различных аспектов спекл-диагностики случайно-неоднородных многократно рассеивающих сред [1-8].

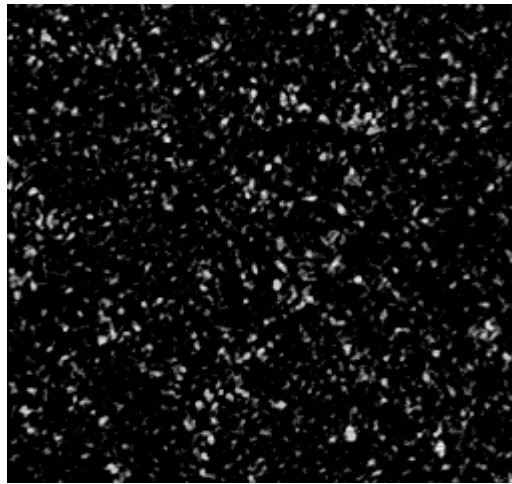


Рисунок 1 –Пример спекл-картины.

Для получения пространственно-временной развертки спекл-полей, последовательность спекл-изображений (кадров) преобразуется в единое изображение: из каждого кадра выбирается фиксированный столбец и переносится в новое изображение, где его положение определяется номером кадра, из которого взят столбец (методика иллюстрируется рис. 2).

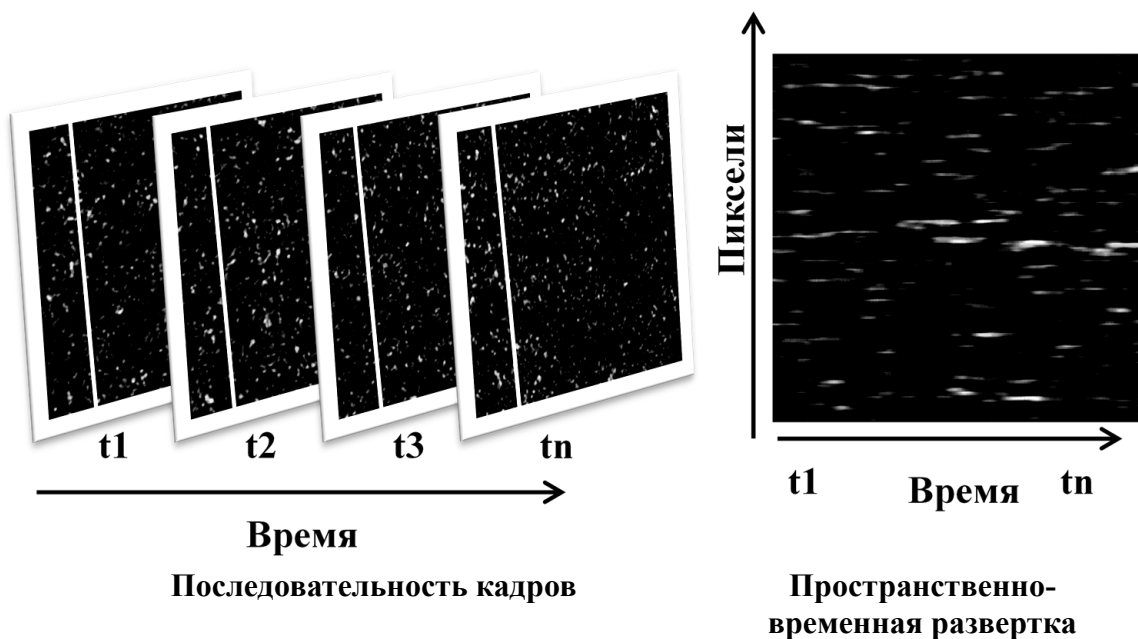


Рисунок 2– Иллюстрация метода построения пространственно-временной развертки динамических спеклов.

Применительно к мониторингу вспенивания пластифицированных образцов полилактида при сбросе давления пластифицирующего/вспенивающего диоксида углерода, Фурье-анализ пространственно-временных разверток динамических спеклов, возникающих при рассеянии лазерного излучения во вспениваемом объеме, проводился для различных режимов вспенивания (для быстрого и медленного сброса давления диоксида углерода) (Рис. 3).

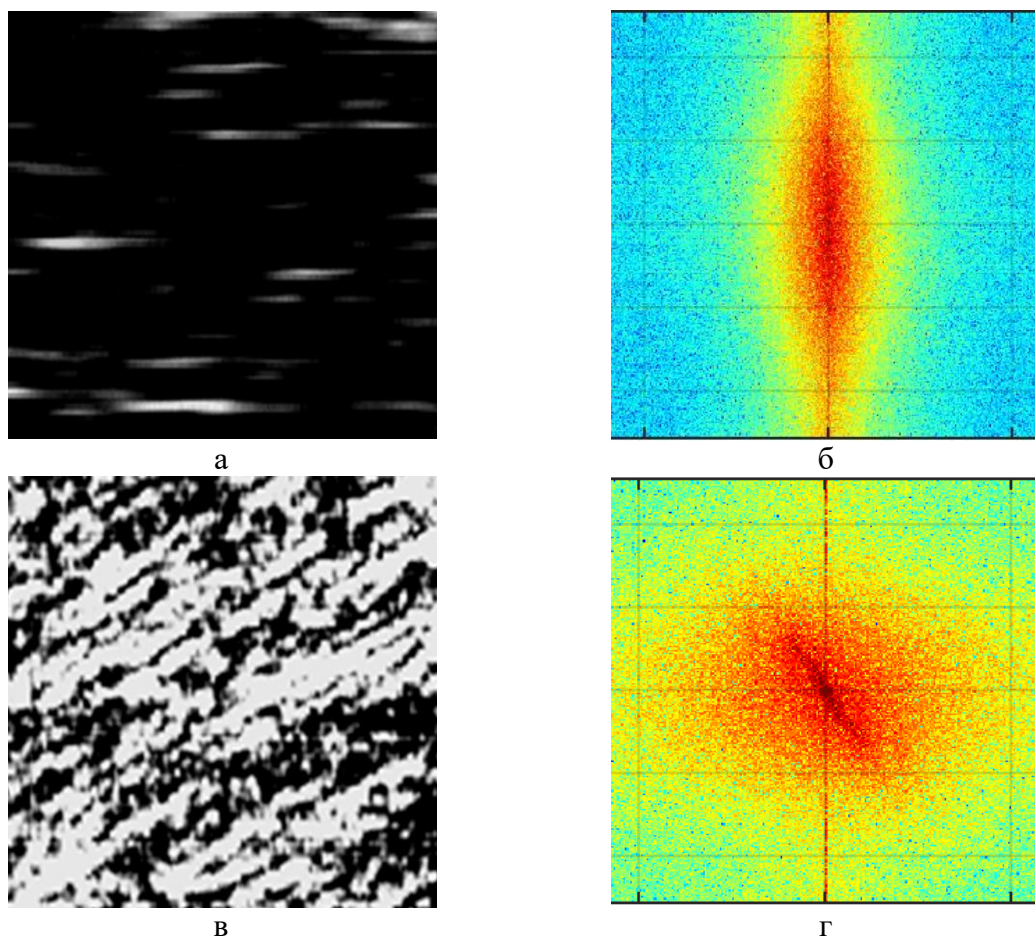


Рисунок 3—Пространственно-временные развертки динамических спеклов при рассеянии лазерного света (632 нм) формируемой полилактидной пеной (а, в) и соответствующие Фурье-образы (б, г) в случае быстрого (а, б) ( $3,9 \times 10^{-2}$  МПа/с) и медленного (в, г) ( $6,5 \times 10^{-3}$  МПа/с) сброса давления диоксида углерода в реакторе.

При анализе полученных данных установлено, что изменение режимов вспенивания приводит к наглядным различиям Фурье-образов соответствующих пространственно-временных разверток. Различия связаны с переходом от динамики «кипения» нестационарных спеклов к их выраженной трансляционной динамике и проявляются в виде характерных наклонов на пространственно-временных развертках спекл-структур и соответствующих Фурье-образов. Эта особенность предположительно объясняется фактическим отсутствием эффекта зарождения зародышей пор в полимерной составляющей интенсивно расширяющейся пены при медленном сбросе давления, что проявляется в специфике динамического рассеяния лазерного излучения.

Предложенный метод Фурье-анализа пространственно-временных разверток спекл-полей показывает достаточную чувствительность к динамике структурных изменений рассеивающей среды, что позволяет рекомендовать его для мониторинга синтеза высокопористых полимерных матриц.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Briers D. et al. Laser speckle contrast imaging: theoretical and practical limitations //Journal of biomedical optics. – 2013. – Т. 18. – №. 6. – С. 066018.
- [2] Ferris N. G. et al. Forward multiple scattering dominates speckle decorrelation in whole-blood flowmetry using optical coherence tomography //Biomedical optics express. – 2020. – Т. 11. – №. 4. – С. 1947-1966.
- [3] Miao P. et al. Random matrix description of dynamically backscattered coherent waves propagating in a wide-field-illuminated random medium //Applied Physics Letters. – 2022. – Т. 120. – №. 4. – С. 043701.
- [4] Postnov D. D. et al. Dynamic light scattering imaging //Science advances. – 2020. – Т. 6. – №. 45. – С. eabc4628.
- [5] Snabre P., Crassous J. Multispeckle diffusing wave spectroscopy of colloidal particles suspended in a random packing of glass spheres //The European Physical Journal E. – 2009. – Т. 29. – №. 2. – С. 149-155.
- [6] Yuvchenko S. A. et al. Structure changes in metastable and unstable foams probed by multispeckle diffusing light spectroscopy //Saratov Fall Meeting 2017: Laser Physics and Photonics XVIII; and Computational Biophysics and Analysis of Biomedical Data IV. – International Society for Optics and Photonics, 2018. – Т. 10717. – С. 107171I.
- [7] Zimnyakov D. et al. Speckle-based sensing of microscopic dynamics in expanding polymer foams: Application of the stacked speckle history technique //Sensors. – 2021. – Т. 21. – №. 20. – С. 6701.
- [8] Zimnyakov D. A. et al. Supercritical Fluid Synthesis of Highly Porous Polylactide Matrices: Fundamental Features and Technology of Formation, Development and Stabilization of Polymer Foams //Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2021. – Т. 15. – №. 8. – С. 1324-1328.

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СУБКРИТИЧЕСКИХ ЭКСТРАКТОВ ЮККИ ПО ДАННЫМ 2D ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ И ВЭЖХ-МС

*Д.И. Фалёв<sup>1,2</sup>, А.В. Фалёва<sup>1,2</sup>, И.А. Крылов<sup>2</sup>, А.Е. Суханов<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
г. Архангельск.*

*<sup>2</sup>Северный государственный медицинский университет, г. Архангельск.*

В исследовании представлена сравнительная характеристика субкритических экстрактов четырех видов Юкки (*Ю. славная, Ю. трекуля, Ю. нитчатая, Ю. алоэлистная*) полученных последовательной экстракцией 50% и 100% субкритическим метанолом. Общий анализ вторичных метаболитов Юкки проводили методом 2D ЯМР-спектроскопии. Показано преобладание в субкритических экстрактах Юкки биологически активных стероидных сапонинов. Методом ВЭЖХ-МС обнаружено и

предположительно идентифицировано 33 фураностаноловых и спирастаноловых сапонинов с углеводными цепями от двух до восьми. Основными маркерными сапониновыми Юкки являются уссалоесид В, уссалоесид С и уссалоесид Е.

Для получения субкритических экстрактов Юкки использовали быструю последовательную субкритическую экстракцию 50% и 100% метанолом при температуре 100 °С и давлении 100 атм. Способ модифицирован от подхода, который успешно применяется для извлечения пентациклических тритерпеноидов из растительного сырья [1]. Содержание экстрактивных веществ в листьях Юкки составило: 34,3 % - *Ю. славная*; 21,0 % - *Ю. трекуля*; 26,7 % - *Ю. нитчатая*; 36,7 % - *Ю. алоэлистная*.

Для общей характеристики исследуемых экстрактов был проведен анализ методом 2D ЯМР-спектроскопии. По спектрам HSQC установлено, что основными компонентами рода Юкка являются биологически активные стероидные сапонины различной структуры. Минорными компонентами являются органические кислоты (ненасыщенные жирные кислоты, яблочная кислота (отсутствует в *Ю. трекуля*) и др.), сахара и фенольные соединения (*n*-гидроксифенил молочная кислота и др.).

Более детальный анализ стероидных сапонинов Юкки проводили методом ВЭЖХ-МС с электрораспылительной ионизацией в положительном режиме. Обнаружено и предположительно идентифицировано тридцать три фураностаноловых (*I-10*) и спирастаноловых (*II-33*) сапонинов с углеводными цепями от двух до восьми (Рисунок 1). Структура сапонинов состоит из агликанов типа diosgenin (*5*), hecogenin (*15-20*), gitogenin (*2,10,21-23,29-30*) и tigogenin (*1,3,4,6-9,11-14,23-28,32*). Основными маркерными сапониновыми Юкки являются уссалоесид В (*28*), уссалоесид С (*26*) и уссалоесид Е (*27*). Наиболее богатыми сапониновыми растениями являются *Ю. славная* и *Ю. алоэлистная*.

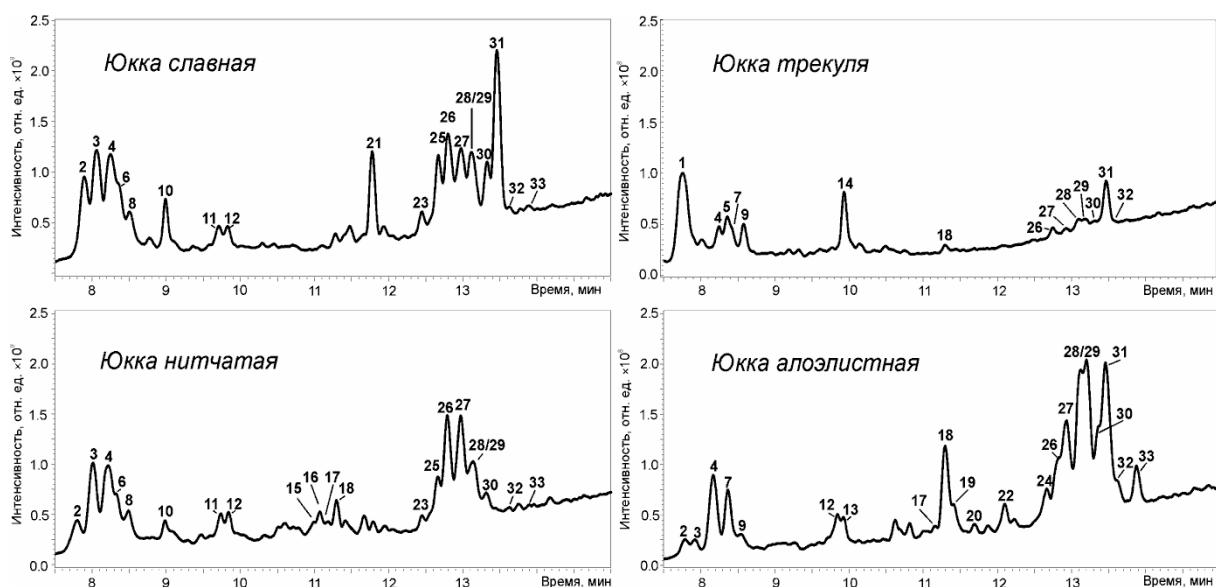


Рисунок 1. ВЭЖХ-МС хроматограммы субкритических экстрактов Юкки

Полученные результаты могут быть использованы при создании функциональных и композитных материалов для биомедицины и фармации.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства здравоохранения РФ (проект государственного задания № 056-00017-21-00) и Министерства науки и высшего образования РФ (проект государственного задания FSRU-2021-0009).

В работе использовалось оборудование ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D.I. Falev, D.S. Kosyakov, N.V. Ul'yanovskii, D.V. Ovchinnikov, S.L. Shestakov. Subcritical extraction of birch bark pentacyclic triterpenes // Russian Chemical Bulletin. — 2017. — 66. — P. 875-881.

## ПРИМЕНЕНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ СРЕД ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

*И.Ш. Хабриев<sup>1</sup>, В.Ф. Хайрутдинов<sup>1</sup>, Ф.М. Гумеров<sup>1</sup>, И.М. Абдулагатов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань.*

<sup>2</sup>*Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН г. Махачкала.*

В работе представлены результаты совместного диспергирования полимерных смесей полипропилена (PP) и синтетического каучука этиленпропиленовый тройной (СКЭПТ), осуществленного в диапазоне давлений 8.0÷25МПа при температурах T=313К и 323К с использованием метода SEDS. Исследованы кинетики кристаллизации и превращения фаз в смесях полимеров, полученных смешением в расплаве и с использованием метода SEDS. Приведены результаты исследования физико-механических характеристик исследуемых смесей.

В настоящее время полимеры и материалы на их основе серьезно потеснили такие основные конструкционные материалы, как железобетон, металл, дерево. Возможности полимерных материалов чрезвычайно широки благодаря многообразию полимеров и наполнителей, неисчерпаемой вариабельности составов композитов на их основе и методов их модификации. Однако следует учесть, что большинство смесей полимеров являются термодинамически несовместимыми и лишь немногие пары полимеров образуют однофазные смеси.

Обсуждаемая задача является продолжением цикла работ авторов настоящей статьи [1-3], посвященных получению композиционных материалов с использованием СКФ технологий.

В качестве объектов исследований использованы следующие полимеры: полипропилен (ПП 01030) и синтетический каучук этилен-пропиленовый тройной (СКЭПТ-50). Поставщик ПАО "Нижнекамскнефтехим" (Russia).

Принципиальная схема экспериментальной установки, предназначенной для диспергирования смесей полимеров по методу SEDS, представлена на рисунке 1.

Более подробное описание установки и методики проведения процесса приведено

в работе [3].

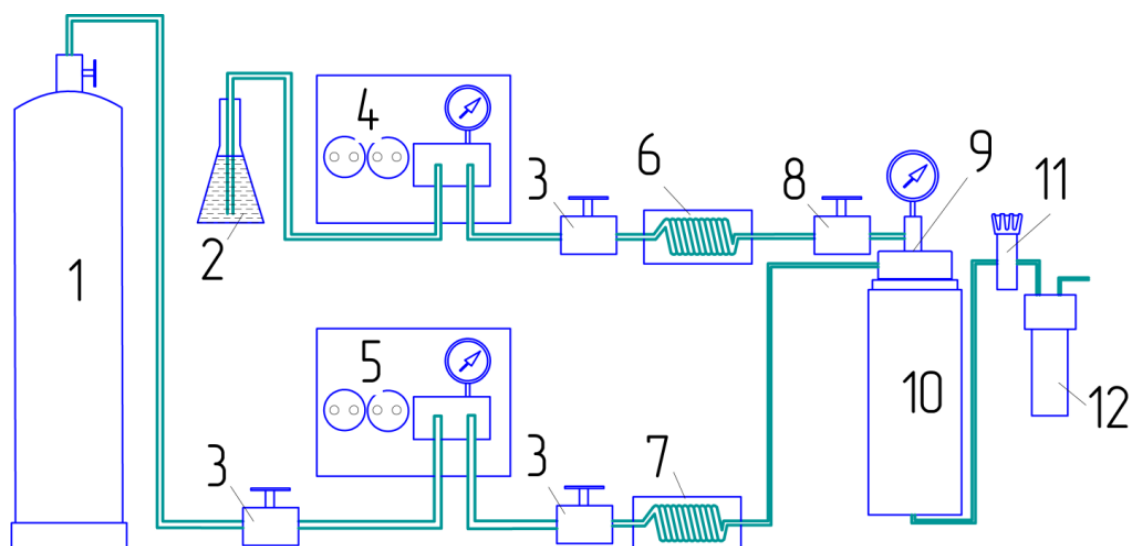


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для диспергирования смесей полимеров по методу SEDS: 1 – баллон с CO<sub>2</sub>, 2 – емкость для раствора, 3 – вентиль, 4 – насос подачи раствора, 5 – насос подачи CO<sub>2</sub>, 6 – нагреватель раствора, 7 – нагреватель CO<sub>2</sub>, 8 – вентиль на линии подачи раствора в сопло, 9 – коаксиальное сопло, 10 – реактор, 11 – регулятор обратного давления, 12 – сепаратор.

В настоящей работе в качестве органического растворителя выбран толуол, который является хорошим растворителем по отношению ПП и СКЭПТ. Согласно этих результатов термодинамическая система «толуол -CO<sub>2</sub>» демонстрирует фазовое поведение I-II типа; однофазное сверхкритическое флюидное состояние, отвечающее методике диспергирования, предполагаемого к осуществлению при  $T = 313\text{K}$ , имеет место при значениях давления, превышающих 8.0 МПа.

С учетом вышеприведенного результата, установлены предпочтительные режимные параметры осуществления процесса диспергирования полимерных смесей ПП/СКЭПТ.

На рисунках 2-5 представлены СЭМ изображения полимерных частиц смеси ПП 01030 (75%)/СКЭПТ 50 (25%), полученных при различных давлениях. На рисунке 6 приведена зависимость среднего размера частиц полимерной смеси ПП 01030(75%)/СКЭПТ 50(25%), полученных в результате диспергирования, от значения давления в процессе.

Полученные частицы смеси ПП 01030 (75%)/СКЭПТ 50 (25%) имеют прямоугольную форму с размерами сторон от 0,370 до 1,5 мкм, зависящим от режимных параметров осуществления процесса диспергирования.

Согласно полученным результатам кривая зависимости среднего размера частиц от давления указывает на то, что в исследованном диапазоне давлений с увеличением давления средний размер частиц увеличивается.



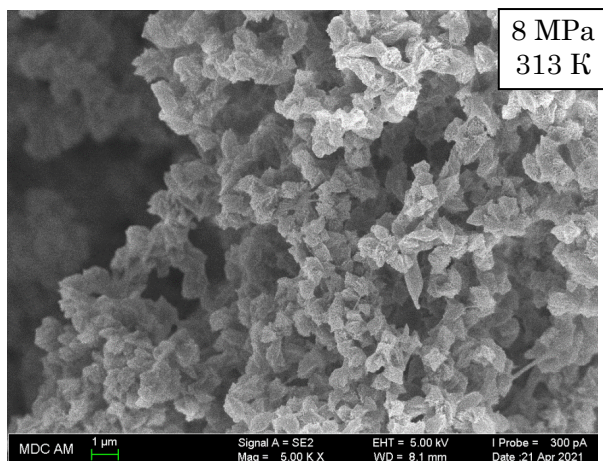


Рис. 2. СЭМ изображение полученных в результате диспергирования образцов полимерной смеси ПП (75%)/СКЭПТ (25%) при T=313 К и P=8 МПа

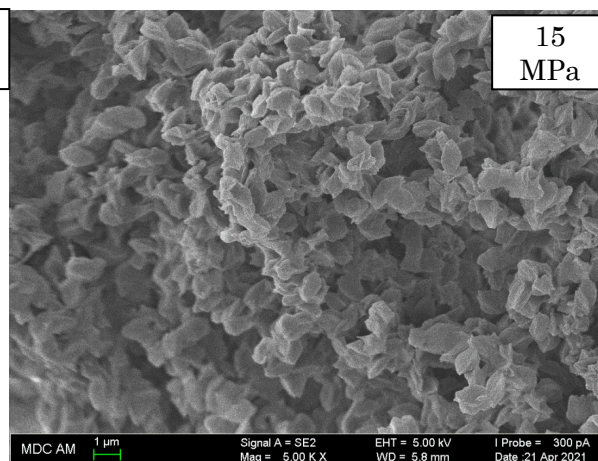


Рис. 3. СЭМ изображение полученных в результате диспергирования образцов полимерной смеси ПП (75%)/СКЭПТ (25%) при T=313 К и P=15 МПа

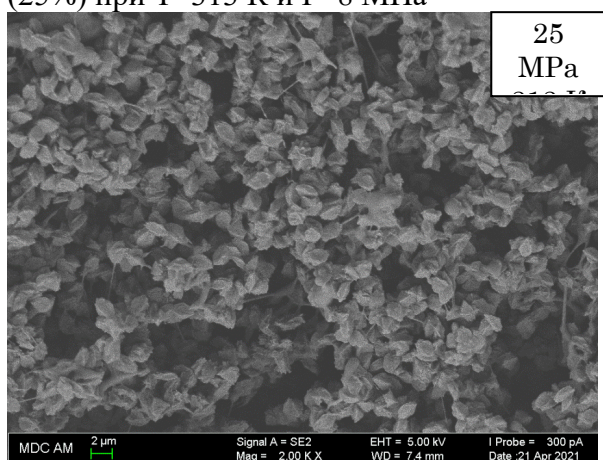


Рис. 4. СЭМ изображение полученных в результате диспергирования образцов полимерной смеси ПП (75%)/СКЭПТ (25%) при T=313 К и P=25 МПа

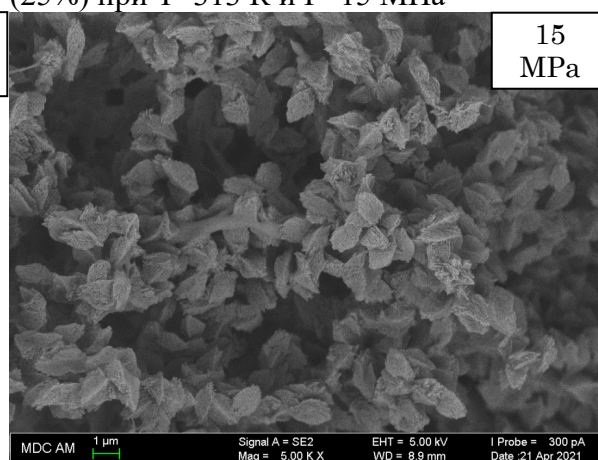


Рис. 5. СЭМ изображение полученных в результате диспергирования образцов полимерной смеси ПП (75%)/СКЭПТ (25%) при T=333 К и P=15 МПа

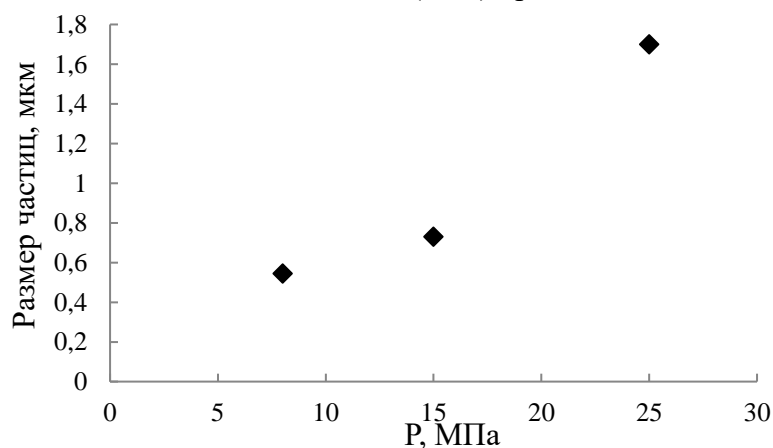


Рис. 6. Зависимость среднего размера частиц смеси ПП 01030(75%)/СКЭПТ 50(25%) от давления при T=313К

Следующим этапом работы явилось изучение влияния режимных параметров процесса диспергирования по методу SEDS на величину удельной теплоты плавления

смесей изучаемых полимеров (рис. 7), что представляет несомненный интерес.

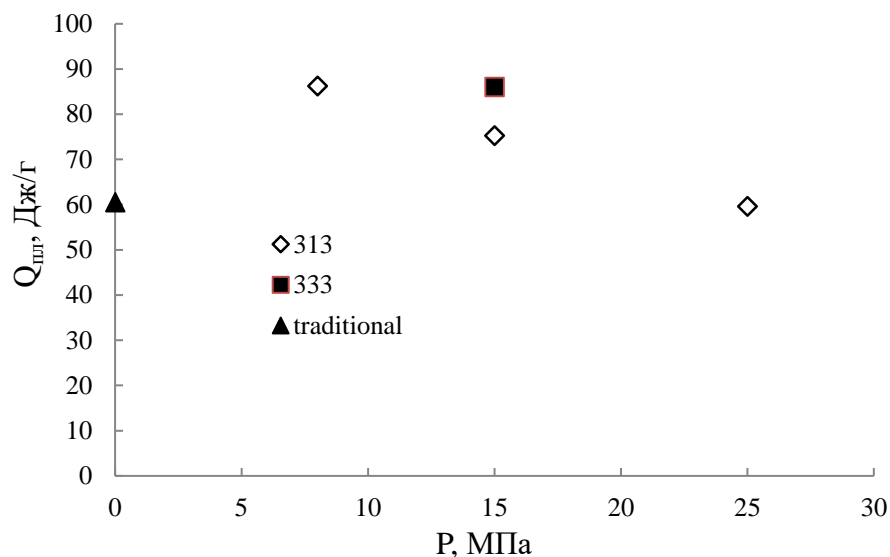


Рис. 7. Влияния давления и температуры на теплоту плавления образцов смеси ПП 75%/СКЭПТ 25% при различных параметрах проведения процесса SEDS, ▲ - образец смеси, полученной традиционным методом (смешение в расплаве)

В результате изучения полученных диаграмм плавления можно сделать вывод, что для всех пар полимеров теплота плавления смесей, полученных смешением с использованием метода SEDS, намного больше теплоты плавления смесей, полученных смешением в расплаве.

Исследование выполнено при финансовой поддержке в рамках гранта РФФ, проект № 19-73-10029.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. I.Sh. Khabriev, M.N. Patrusheva, V.F. Khairutdinov, R.M. Khuzakhanov, F.M. Gumerov, R.M. Garipov, Crystallization of polymer mixtures in the course of their solution-enhanced dispersion by supercritical fluids, *Russ. J. Phys. Chem.B* 12 (2018) 1229–1239.
2. V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, I.Sh. Khabriev, Supercritical fluid media in challenges of substance and material dispersion, *J. Therm. Sci.* 28 (2019) 519–546.
3. I.Sh. Khabriev, V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, R.M. Khuzakhanov, R.M. Garipov, I. M. Abdulagatov. VLE properties and the critical parameters of ternary mixture of CO<sub>2</sub> + toluene/dichloromethane involved in the SEDS precipitation process, *J. of Molecular Liquids.* 337 (2021).

## ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ПРОПАНОЛЕ-2

*Е.О. Щипанская<sup>1</sup>, А.А. Степачёва<sup>2</sup>, В.Г. Матвеева<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», Региональный  
технологический центр, г. Тверь*

*<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», кафедра  
биотехнологии, химии и стандартизации, г. Тверь*

В данной работе изучена конверсия смеси ненасыщенных жирных кислот (олеиновая кислота, линолевая кислота) в алканы (главным образом, гептадекан) с использованием пропанола-2 в качестве донора водорода. В качестве катализаторов использовали палладийсодержащие катализаторы, допированные переходными металлами. Катализатор Pd-Cu показал самую высокую эффективность, позволяя получить до 99,9 моль. % селективности к гептадекану.

Получение алканов дизельного ряда (C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>) из триглицеридов и жирных кислот считается одним из перспективных способов получения возобновляемых видов топлива. Такая углеводородная смесь называется вторым поколением биодизеля, который характеризуется более высокой теплотворной способностью, более низкой плотностью и вязкостью, а также более высоким цетановым числом по сравнению с метиловыми или этиловыми эфирами жирных кислот [1, 2]. Как правило, второе поколение биодизельного топлива производится с помощью процесса гидродеоксигенирования или деоксигенирования разработанного UOP/ENI Ecofining™ [3]. Несмотря на высокую производительность, процесс гидродеоксигенирования потребляет большое количество водорода, что приводит к его удорожанию [4]. Деоксигенирование можно проводить в инертной атмосфере с использованием растворителя – донора водорода (метанол, пропанол, муравьиная кислота) [5, 6].

Палладиевые катализаторы интенсивно используются при конверсии жирных кислот в биодизельное топливо алканового ряда. Носитель Pd-катализаторов играет важную роль, оказывая влияние на механизм процесса. Катализаторы с кислотнo-щелочными носителями (т.е. SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) позволяют получать алканы путем декарбонилирования. При использовании инертных носителей преимущественно

происходит декарбоксилирование жирных кислот [7-9]. Для повышения активности Pd-катализатора используются различные промоторы, например, переходные металлы [4, 6, 8, 10, 11].

В данной работе проведено исследование образования алканов из смеси ненасыщенных жирных кислот в атмосфере, не содержащей водорода, с использованием пропанола-2 в качестве донора водорода. В качестве катализатора использовался Pd, допированный переходными металлами (Zn, Ni, Cu), нанесенный на инертный полимерный носитель.

В качестве носителя для катализатора была выбрана полиароматическая матрица сверхсшитого полистирола (СПС, Purolight Ltd., Великобритания). Синтез катализаторов осуществлялся путем совместного осаждения прекурсора металла в водном растворе при температуре 200°C и давлении азота 4,0 МПа в течение 15 мин [12, 13]. В качестве прекурсоров использовались ацетат палладия ( $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), ацетат цинка ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ацетат никеля ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) и ацетат меди ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

В качестве субстрата использовали смесь жирных кислот состоящую из линолевой кислоты (C18:2) – 65,24 мас. %, олеиновой кислоты (C18:1) – 30,02 мас. %, стеариновой кислоты (C18:0) – 1,80 мас. %, пальмитиновой кислоты (C16:0) – 2,94 мас. %. Деоксигенирование проводилось в шестиячеечном реакторе Part Series 5000 (Part Instrument, США) с использованием пропанола-2 как донора водорода и растворителя. Процесс проводился при давлении азота 2,0 МПа и температуре 250 °С. Перемешивание реакционной смеси осуществлялось с помощью магнитной мешалки со скоростью 1300 оборотов в минуту. Состав полученных жидких продуктов исследовался с использованием газового хроматографа масс-спектрометра GCMS-QP2010S (Shimadzu, Япония). Количественная оценка проводилась с использованием предварительно полученных калибровочных графиков по основным компонентам.

Четыре катализатора были протестированы в деоксигенировании смеси ненасыщенных кислот с использованием пропанола-2: 1%-Pd/MN270, 1%-Pd-5%-Cu/MN270, 1%-Pd-5%-Zn/MN270 и 1%-Pd-5%-Ni/MN270. На рис. 1 представлены кинетические кривые для катализатора 1%-Pd/MN270. Следует отметить, что кинетические кривые, полученные для других катализаторов, были аналогичны.

Для всех исследованных катализаторов в течение первого часа процесса наблюдалось образование изопропиловых эфиров ненасыщенных и насыщенных кислот. Конверсия смеси кислот происходит путем этерификации линолевой и олеиновой кислот с дальнейшим гидрированием двойных связей. Затем изопропиловый эфир стеариновой

кислоты подвергается деоксигенированию с образованием н-гептадекана. Получение н-пентадекана в продуктах реакции обусловлено присутствием пальмитиновой кислоты в исходной кислотной смеси. Образование стеарилового альдегида, октадекановой кислоты и октадекана было обнаружено в следовых количествах.

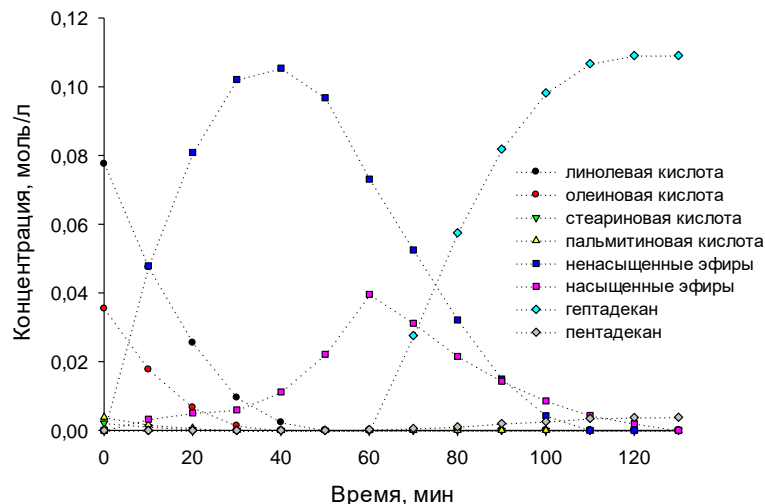


Рисунок 1 – Кинетические кривые, полученные при деоксигенировании смеси ненасыщенных кислот в пропанол-2 в присутствии 1%-Pd/MN270

Для сравнения катализаторов, использованных в этой работе, были проанализированы кинетические кривые образования н-гептадекана (Рис. 2). Видно, что допирование Pd переходными металлами приводит к увеличению скорости образования н-гептадекана. Добавление никеля, цинка и меди практически не влияет на максимальную концентрацию н-гептадекана в реакционной смеси и, следовательно, на максимальную селективность по н-гептадекану.

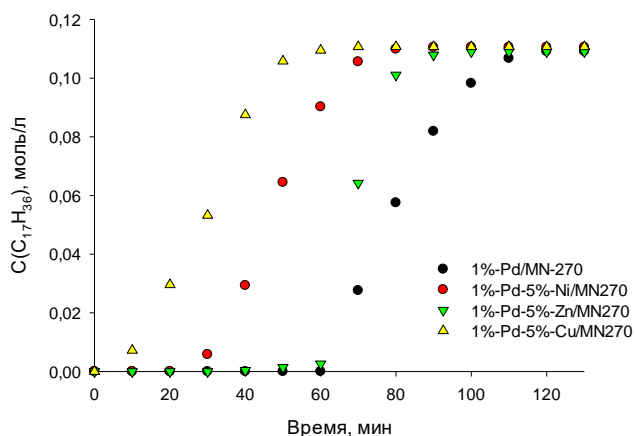


Рисунок 2 – Кривые образование н-гептадекана в присутствии Pd-содержащих катализаторов

Активность катализатора, рассчитанная как относительная скорость образования

н-гептадекана, представлена в таблице 1. При добавлении переходного металла к Pd-катализатору наблюдалось увеличение скорости образования н-гептадекана. Это может быть связано с ускорением образования водорода при дегидрировании пропанола-2. Следует отметить, что присутствие допированных катализаторов привело к увеличению концентрации ацетона в продуктах реакции по сравнению с 1%- Pd/MN270. 1%-Pd-5%-Cu/MN270 является наиболее активным катализатором, обеспечивающим более 99,8 % селективности в отношении гептадекана. Этот катализатор оказался более чем в 2 раза активен по сравнению с 1%-Pd/MN270.

Таблица 1 – Активность катализаторов в деоксигенировании смеси кислот

Катализатор	Активность, кг(гепт)/кг(кат)·мин	Селективность по гептадекану, %
1%-Pd/MN270	0.709	98.26
1%-Pd-5%- Zn/MN270	0.901	98.22
1%-Pd-5%- Ni/MN270	1.094	99.52
1%-Pd-5%- Cu/MN270	1.558	99.87

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ (МК-5151.2021.1.3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Snåre M., Kubičková I., Mäki-Arvela P., Eränen K., Murzin D. Y. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. Vol. 45. P. 5708–5715.
- [2] Kalnes T., Marker T., Shonnard D. R. // *Int. J. Chem. Reactor. Eng.* 2007. Vol. 5. P. A48.
- [3] Holmgren J., Gosling C., Marker T., Kokayeff P., Faraci G., Perego C. // 2007 Spring AIChE Conference. 2007.
- [4] Shim J.-O., Jeong D.-W., Jang W.-J., Jeon K.-W., Kim S.-H., Jeon B.-H., Roh H.-S., Na J.-G., Oh Y.-K., Han S. S., Ko C. H. // *Catal. Commun.* 2015. Vol. 67. P. 16–20.
- [5] Ahmadi M., Macias E. E., Jasinski J. B., Ratnasamy P., Carreon M. A. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2014. Vol. 386. P. 14–19.
- [6] Shim J.-O., Jang W.-J., Jeon K.-W., Lee D.-W., Na H.-S., Kim H.-M., Lee Y.-L., Yoo S.-Y., Jeon B.-H., Roh H.-S., Ko C. H. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2018. Vol. 563. P. 163–169.
- [7] Ping E. W., Wallace R., Pierson J., Fuller T. F., Jones C. W. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2010. Vol. 132. P. 174–180.
- [8] Serrano D. P., Escola J. M., Briones L., Arroyo M. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2019. Vol. 280. P. 88–96.
- [9] Ford J.P., Immer J.G., Lamb H.H. // *Top. Catal.* 2012. Vol. 55. P. 175–184.
- [10] Cheah K. W., Taylor M. J., Osatiashiani A., Beaumont S. K., Nowakowski D. J., Yusup S., Bridgwater A. V., Kyriakou G. // *Catal. Today.* 2020. Vol. 355. P. 882–892.
- [11] Jeon K.-W., Shim J.-O., Cho J.-W., Jang W.-J., Na H.-S., Kim H.-M., Lee Y.-L., Jeon B.-H., Bae J. W., Roh H.-S. // *Fuel.* 2019. Vol. 236. P. 928–933.
- [12] Stepacheva A. A., Markova M. E., Bykov A. V., Sidorov A. I., Sulman M. G., Matveeva V. G., Sulman E. M. // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2018. Vol. 125. P. 213–226.

## ПОЛУЧЕНИЕ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ЛИГНОСУЛЬФОНАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ

*Н.В. Зуи, П.Ю. Цыганков*

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

В данной работе с использованием метода сверхкритической сушки были получены аэрогели на основе диоксида кремния и лигносульфоната натрия. Первоначально гидрогель получали золь-гель методом. Для проведения процесса сушки использовался сверхкритический диоксид углерода. Применение сверхкритической сушки позволило получить высокопористые материалы с низкой плотностью  $0,055 \text{ г/см}^3$ , высокой удельной поверхностью  $483 \text{ м}^2/\text{г}$  и высокой пористостью 97%. Полученные материалы перспективны для разработки высокоэффективных сорбентов и носителей катализаторов.

Сверхкритические флюиды (СКФ) представляют собой состояние, в котором исчезает различие между сосуществующими жидкой и газовой фазами [1,2]. СКФ обладают высоким коэффициентом диффузии и низкой вязкостью, высокой чувствительностью к изменению давления или температуры, простотой разделения с растворенными компонентами на стадии сброса давления [3]. Сверхкритический  $\text{CO}_2$  занял лидирующие позиции в мире сверхкритических технологий, так как является дешевым, пожаро- и взрывобезопасным, экологически безопасным растворителем [3,4]. В данной работе для проведения сверхкритической сушки использовалось оборудование высокого давления с аппаратом объемом 250 мл. Оборудование аналогично использованному в работе [5]. Технологическая схема установки сверхкритической сушки показана на рисунке 1: Углекислый газ поступает из сосуда (1) в конденсатор (2), где охлаждается до  $5^\circ\text{C}$  во избежание образования газовой фазы. Для набора давления используется насос (3) с

пневматическим приводом. Углекислый газ предварительно нагревается в термостате (4), после чего поступает в аппарат высокого давления (5).

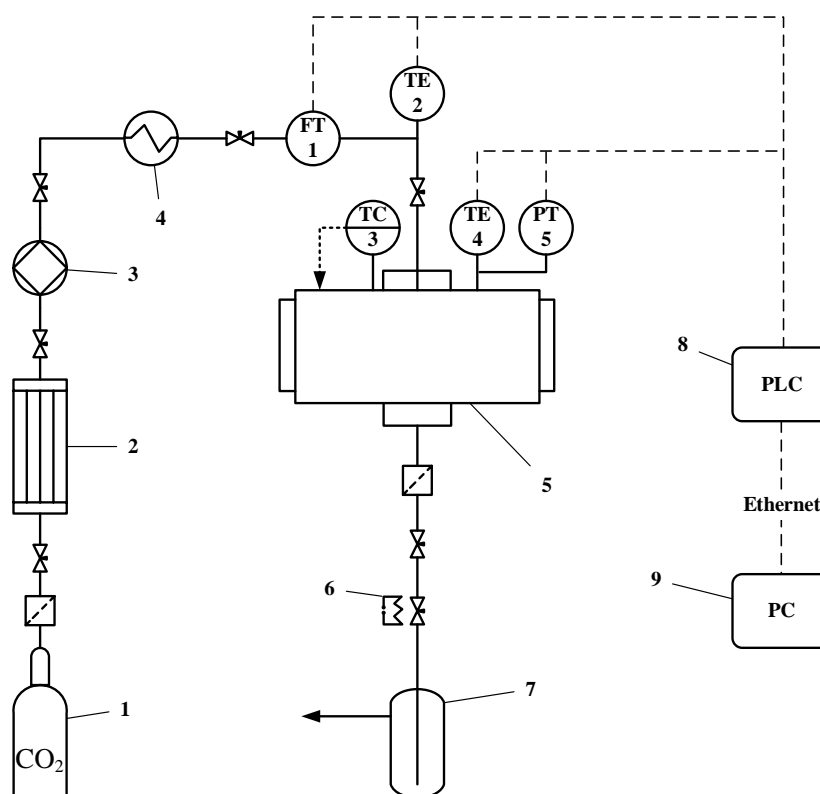


Рисунок 1 – Установка для проведения процесса сверхкритической сушки: 1 – баллон диоксида углерода (60 бар); 2 - конденсатор; 3 - насос; 4 - теплообменник; 5 – аппарат высокого давления объемом 250 мл; 6 - нагревательный элемент; 7 - сборник растворителя с охлаждающей рубашкой; 8 - программируемый логический контроллер (PLC); 9 - персональный компьютер (PC); TC3 - регулятор температуры; FT1 – кориолисовый расходомер; TE2, TE4 - преобразователи термоэлектрические; PT5 - датчик давления.

Поток углекислого газа регулируется рядом клапанов, установленных на выходе из сосуда высокого давления и снабженных нагревательным элементом (6) для предотвращения их замерзания. Сборник растворителя с охлаждающей рубашкой (7) обеспечивает конденсацию жидкой фазы. Термопары типа К (TE2 и TE4 соответственно) используются для контроля температуры углекислого газа в потоке и внутри аппарата. Для определения массового расхода углекислого газа на входе в аппарат (5) используется расходомер Кориолиса (FT1). Датчик давления (PT5) используется для измерения давления внутри аппарата (5). Регулирование температуры внутри устройства осуществляется терморегулятором (TC3). Обогрев аппарата обеспечивается гибкой нагревательной лентой. Сбор данных с датчиков FT1, TE2, TE4 и PT5 осуществляется программируемым логическим контроллером (8). Далее все данные с программируемого логического контроллера (PLC) передаются на персональный компьютер (9) по интерфейсу “Ethernet”, где данные отображаются и хранятся.



Аэрогель на основе диоксида кремния – уникальный материал, обладающий малой плотностью, большая удельной поверхностью, большим объемом пор, низкой теплопроводностью [6]. Технический лигнин является привлекательным прекурсором для получения высокопористых гибридных аэрогелей [7]. Схема получения аэрогелей на основе диоксида кремния и лигносульфоната натрия показана на рисунке 2:

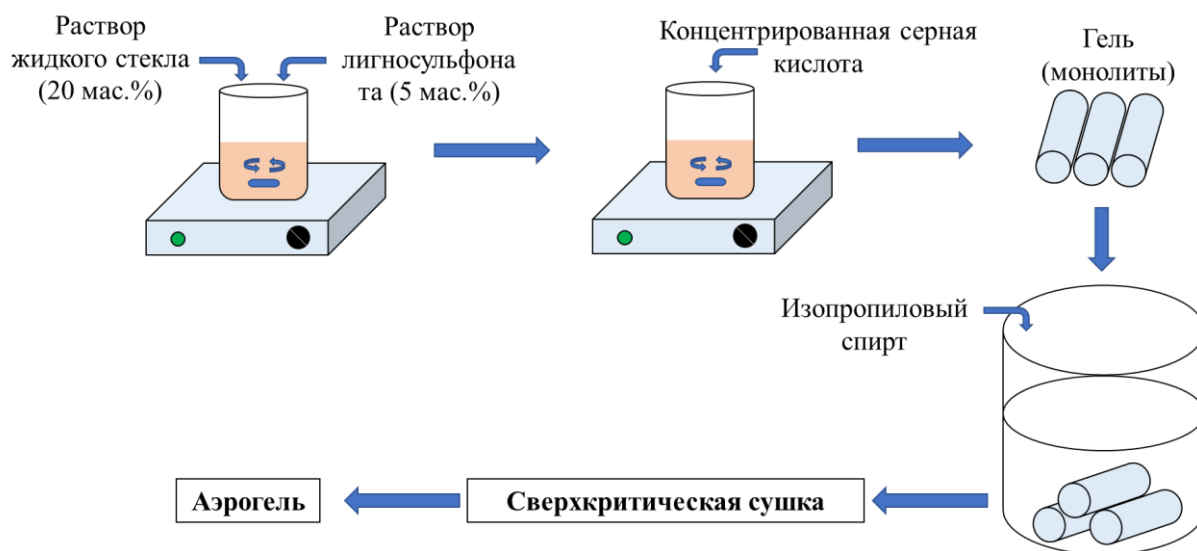


Рисунок 2 – Схема получения аэрогелей на основе диоксида кремния и лигносульфоната натрия

Образцы гидрогеля готовили путем смешивания 5 % раствора лигнина с 20 % раствором диоксида кремния с объемными процентными содержаниями 10 %, 30 %, 50 % и 60 %, соответственно. Затем рН смеси доводили до 7,5 путем добавления по каплям концентрированной серной кислоты при перемешивании смеси. Формирование геля происходило через 24 ч при комнатной температуре. Растворитель в порах геля заменяли на изопропиловый спирт. После этого проводили процесс сверхкритической сушки гелей. В таблице 1 представлены характеристики аэрогелей на основе диоксида кремния и лигносульфоната натрия:

Таблица 1. Характеристики гибридных аэрогелей на основе диоксида кремния и лигносульфоната натрия

Образец	$S_{бэт}, м^2/г$	$V_{пор}, см^3/г$	$\phi, \%$	$\rho, г/см^3$
10%	206	0,269	95	0,132
30%	375	0,663	95	0,121
50%	396	0,796	97	0,065
60%	483	2,188	97	0,055

Удельная площадь поверхность  $S_{бэт}, м^2/г$ ; объем пор  $V_{пор}, см^3/г$ ; пористость  $\phi, \%$ ; кажущаяся плотность  $\rho, г/см^3$ .

После процесса сверхкритической сушки аэрогель на основе диоксида кремния и

лигносульфоната натрия обладает следующими свойствами: удельная поверхность в диапазоне от 206 до 483 м<sup>2</sup>/г; средний размер пор от 15 до 20 нм, общий объем пор от 0,269 до 2,188 см<sup>3</sup>/г. Полученные материалы обладают развитой мезопористой структурой и перспективны для получения сорбентов, носителей катализаторов и принципиально новых композиционных материалов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России, FSSM–2020–0003.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kiran, E.; Debenedetti, P. G.; Peters, C. J. *Supercritical Fluids: Fundamentals and Applications*; Springer Science & Business Media: Kemer, Turkey, 2012.
2. Sun, Y. P. *Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering: Syntheses: Properties, and Applications*; CRC Press: New York, NY, 2002.
3. N. Menshutina, P. Tsygankov, I. Khudeev, A. Lebedev. *Intensification methods of supercritical drying for aerogels production. Drying Technology*, 2021.
4. Beckman, E. J. *Supercritical and near-critical CO<sub>2</sub> in Green Chemical Synthesis and Processing. J. Supercrit. Fluids* 2004.
5. García-Gonzalez, C. A.; Carenza, E.; Zeng, M.; Smirnova, I.; Roig, A. *Design of Biocompatible Magnetic Pectin Aerogel Monoliths and Microspheres. RSC Adv.* 2012.
6. T. V. Konkova, M. G. Gordienko, M. B. Alekhina, N. V. Menshutina. *Synthesis of Silica Gels with a Controlled Porous Structure. Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2014.
7. Olga Brovko, Irina Palamarchuk, Nikolay Bogdanovich, Artem Ivakhnov, Dmitriy Chukhchin, Marina Belousova, Mikhail Arkhilin, Natalia Gorshkova. *Composite aerogel materials based on lignosulfonates and silica: Synthesis, structure, properties. Materials Chemistry and Physics*, 2021.

## Алфавитный указатель

Абдулагатов И.М.	141, 158	Киселев М.Г.	23, 102
Аетов А.У.	17, 21	Кислица О.В.	131
Алентьев А.Ю.	7	Кожевников И.В.	15
Алонова М.В.	152	Коклин А.Е.	29, 63, 92, 98
Ахметзянов Т.Р.	141	Комарова Д.С.	74
Белов К.В.	23, 102	Кондратенко М.С.	60
Белоусова М.Е.	25	Костенко М.О.	39, 117
Билалов Т.Р.	88	Косяков Д.С.	35, 78, 104, 111, 124, 127
Боброва Н.А.	29	Красников П.А.	98
Богдан В.И.	29, 63, 92, 98	Крылов И.А.	155
Богдан Т.В.	63, 92, 98	Куагу Ж.-М.	67
Богданович Н.И.	25, 114	Кунаев Д.А.	145
Боголицын К.Г.	25, 114	Лагунова Е.А.	31
Бойцова Т.А.	48	Лебедев А.Е.	106, 145
Бражкин В.В.	14	Ловская Д.Д.	74, 148
Бровко О.С.	25, 48, 114	Магомедов Р.Н.	10
Бурлуцкий Р.О.	109	Мазанов С.В.	17, 21, 64, 67
Васютин П.Р.	31	Маматмуродов Х.Б.	121
Вахрамеев С.А.	35, 78	Манаенков О.В.	131
Венедиктов А.А.	40	Маркова М.Е.	70
Воробей А.М.	39, 55, 82	Мартьянов О.Н.	15
Воронов И.С.	104, 111	Марютина Т.А.	10
Габитов Р.Р.	21	Матвеева В.Г.	44, 162
Габитов Ф.Р.	140, 141	Матсон С.М.	82
Галлямов М.О.	52, 60, 96	Мащенко Н.В.	92, 98
Голубев Э.В.	106	Мельников М.Я.	57
Голубева Е.Н.	8, 57, 85	Меньшутина Н.В.	145
Гордиенко Ю.А.	31	Мишанин И.И.	29
Горшкова Н.А.	25, 114	Мочалова М.С.	74, 148
Громов О.И.	85	Накипов Р.Р.	64
Гук Д.М.	109	Николаев А.Ю.	7
Гумеров Ф.М.	17, 21, 64, 67, 140, 141, 158	Овчинников Д.В.	35, 78, 104, 124
Гурин М.В.	40	Онучина А.А.	124
Дмитриева А.А.	44	Паламарчук И.А.	25, 114
Дьшин А.А.	23	Панов Ю.М.	109
Жильцов Д.В.	48	Паренаго О.О.	39, 55, 82, 117
Зарипов З.И.	64	Паренаго О.П.	10
Зефиоров В.В.	52	Пиковской И.И.	127
Зимняков Д.А.	152	Полевая В.Г.	82
Зубанова Е.М.	8	Попова А.А.	85
Зуев Я.И.	55	Припахайло А.В.	10
Зуи Н.В.	166	Раткевич Е.А.	131
Ивакин Ю.Д.	31	Репина В.И.	136
Иванова Т.А.	57	Рубцов Я.П.	55
Ивахнов А.Д.	25, 48, 114, 121, 127, 136	Рыжов В.Н.	14
Казарян П.С.	60	Сабирова А.Д.	88
Ким О.А.	63	Сабирова Л.Ю.	140

Саварец А.Р.	92	Успенская И.А.	12
Салихов И.З.	141	Ушакова Е.В.	152
Сизов В.Е.	96	Фалёв Д.И.	78, 104, 111, 155
Синев М.Ю.	31	Фалёва А.В.	104, 124, 155
Скребец Т.Э.	121, 136	Фан К.М.	17, 64
Смирнов А.В.	98	Фомин Ю.Д.	14
Соборнова В.В.	102	Фонкоу М.Д.	67
Стаханов А.И.	52	Хабриев И.Ш.	158
Степачёва А.А.	44, 70, 162	Хайрутдинов В.Ф.	140, 141, 158
Сульман М.Г.	70	Ходов И.А.	23, 102
Сулова Е.Н.	106, 145	Циок Е.Н.	14
		Цыганков П.Ю.	166
Суханов А.Е.	155	Чибиряев А.М.	15
Тимашев П.С.	57	Шаврина И.С.	127
Траченко К.	14	Шиндряев А.В.	106
Уварова А.А.	148	Щипанская Е.О.	162
Ульяновский Н.В.	35, 78, 104, 111, 124	Эльманович И.В.	52
Ункпатэн Д.Д.	67	Яруллин Л.Ю.	140
Усманов Р.А.	17, 21, 67		