



Novosibirsk SCF 2021

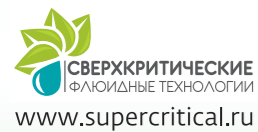
21 – 25 июня 2021 г.

**XI Научно-практическая конференция
с международным участием
г. Новосибирск**

**SCF
SUPERCRITICAL 2021**



www.schag.ru



ЗАО «ШАГ»
119002, г. Москва, Карманицкий пер., д. 9, Арбат Бизнес Центр, офис 501А
т. +7 (495) 956-13-09, ф. +7 (495) 956-13-10

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ



**СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ
ФЛЮИДЫ:**

**фундаментальные основы,
технологии, инновации**

УДК 544.2; 544.03
C24

C24 **Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации** : Сборник тезисов докладов XI Научно-практической конференции с международным участием (21-25 июня 2021г., г. Новосибирск). – Новосибирск: ИК СО РАН, 2021

Российская академия наук
ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
ЗАО «ШАГ»
Редакционная коллегия журнала «Сверхкритические флюиды: теория и практика»

В сборнике собраны тезисы докладов, представленных на X Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации», состоявшейся 21-25 июня 2021 года в г. Новосибирск. Научная программа конференции включала в себя лекции ведущих специалистов в области сверхкритических флюидных технологий, а также доклады молодых ученых. Тезисы приведены в авторской редакции.

Книга предназначена для учёных, работающих в области сверхкритических флюидных технологий, а также для аспирантов и студентов.

УДК 544.2; 544.03
C24

ISBN 978-5-906376-34-3

© Институт катализа СО РАН, 2021
© ЗАО «ШАГ», 2021

Издатель:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им.
Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5, ИК СО РАН
<http://catalysis.ru>
E-mail: bic@catalysis.ru Тел. +7 383 330-67-71

Отпечано в типографии ООО «Премиум-принт»
115054, г. Москва, ул. Дубининская, д. 68, стр. 13
Сдано в печать 01.06.2021. Тираж 40 экз.

ISBN 978-5-906376-34-3



Российская академия наук
ФИЦ Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН
ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
ЗАО «ШАГ»
Редакционная коллегия журнала «Сверхкритические флюиды: теория и практика»

**XI Научно-практическая конференция
с международным участием «Сверхкритические флюиды:
фундаментальные основы, технологии, инновации»
21 – 25 июня 2021 г.
г. Новосибирск**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**Новосибирск
ИК СО РАН
2021**

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ



Российская Академия Наук



*ФИЦ Институт катализа имени Г.К. Борескова СО
РАН*



ИХР РАН

*ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова
РАН*



*ФГБУН Институт общей и неорганической химии им.
Н.С. Курнакова РАН*



ЗАО «ШАГ»



*Журнал «Сверхкритические флюиды: теория и
практика»
ISSN 1992-8130*

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА



ЗАО «ШАГ»

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРТНЕРЫ



*Журнал «Сверхкритические Флюиды:
Теория и Практика» (СКФ-ТП)
ISSN 1992-8130*



*Информационный портал «Сверхкритические
флюиды»
www.scftec.ru*

ПРЕДСЕДАТЕЛИ КОНФЕРЕНЦИИ:

В.И. Бухтияров, академик РАН, Институт катализа СО РАН

В.Я. Панченко, академик РАН, Институт Фотонных Технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

ЗАМЕСТИТЕЛИ ПРЕДСЕДАТЕЛЕЙ ОРГКОМИТЕТА:

М.Г. Киселев, профессор, д.х.н., ИХР РАН (Иваново)

О.Н. Мартьянов, профессор, д.х.н., Институт катализа СО РАН

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Aumonier Cyril, professor, Institut de Chimie de la Matiere Condensee de Bordeaux (France)

Абдулагатов И.М., д.т.н., профессор, Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН (Махачкала)

Анисимов М.А., д.х.н., профессор, Мэрилендский университет в Колледж-Парке (Мэриленд, США)

Богдан В.И., д.х.н., ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва)

Боголицын К.Г., д.х.н., профессор, Институт естественных наук и технологий САФУ (Архангельск)

Бузник В.М., академик РАН, д.х.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Москва)

Бухтияров В.И., академик РАН, д.х.н., профессор, ИК им. Г.К. Борескова СО РАН (Новосибирск)

Востриков А.А., д.ф.-м.н., профессор, член-корр. РИА, Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН (Новосибирск)

Голубева Е.Н., д.х.н., профессор, Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва)

Гумеров Ф.М., д.т.н., профессор, КНИТУ (Казань)

Егоров М.П., академик РАН, д.х.н., профессор, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва)

Злотин С.Г., д.х.н., профессор, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва)

Иванов В.К., член-корр. РАН, д.х.н., ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН (Москва)

Idrissi Abdenacer, professor, University of Lille, Faculty of Sciences and Technology, Chemistry Department (Lille, France)

Калиничев А.Г., professor, Laboratoire SUBATECH, IMT-Atlantique (Нант, Франция)

Kazarian Sergei, professor of physical chemistry, Imperial College London (London, UK)

Киселёв М.Г., д.х.н., профессор, ИХР им. Г.А. Крестова РАН (Иваново)

Леменовский Д.А., д.х.н., профессор, Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва)

Мартьянов О.Н., д.х.н., профессор РАН, ИК им. Г.К. Борескова СО РАН (Новосибирск)

Матвеева В.Г., д.х.н., профессор, Тверской государственный университет (Тверь)

Меньшутина Н.В., д.т.н., профессор, РХТУ им. Д.И. Менделеева (Москва)

Музафаров А.М., академик РАН, д.х.н., профессор, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН (Москва)

Мясоедов Б.Ф., академик РАН, д.х.н., профессор, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (Москва)

Панченко В.Я., академик РАН, д.ф.-м.н., профессор, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (Троицк, Москва)

Паренаго О.П., д.х.н., профессор РАН, ИНХС им. А.В. Топчиева РАН (Москва)

Пармон В.Н., академик РАН, д.х.н., профессор, научный руководитель ИК СО РАН, вице-президент РАН, председатель СО РАН (Новосибирск)

Sir Poliakoff Martyn, Research Professor of Chemistry, Faculty of Science, University of Nottingham (Nottingham, UK)

Попов В.К., д.ф.-м.н., ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (Троицк, Москва)

Севастьянов В.И., д.б.н., профессор, ФГБУ "Национальный медицинский исследовательский центр трансплантологии и искусственных органов им. ак. В.И. Шумакова" Минздрава России (Москва)

Сигов А.С., академик РАН, д.ф.-м.н., профессор, МИРЭА — Российский технологический университет (Москва)

Синёв М.Ю. д.х.н., ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (Москва)

Smirnova Irina, Prof. Dr.-Ing., Institute of Thermal Separation Processes, Hamburg University of Technology (Hamburg, Germany)

Третьяков Е.В., д.х.н., Новосибирского институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН (Новосибирск)

Федяева О.Н., д.х.н., профессор, Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН (Новосибирск)

Howdle Steven M., Head of School of Chemistry, Faculty of Science University of Nottingham (Nottingham, UK)

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Мартьянов О.Н., ИК СО РАН (Новосибирск) – председатель

Чибиряев А.М., ИК СО РАН (Новосибирск) – заместитель председателя

Паренаго О.О., ИОНХ РАН (Москва) – учёный секретарь

Лбова Е.М., ИК СО РАН (Новосибирск)

Рябова В.В., ИХР РАН (Иваново)

Кожевникова Н.А., СКФ-ТП (Москва)

Тарасевич М.Г., ЗАО «ШАГ» (Москва)

Манчева Е.Г., ИХР РАН (Иваново)

НАУЧНАЯ ПРОГРАММА

В научную программу XI Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» включены: 7 пленарных лекций (40 мин), 9 ключевых лекций (30 мин), 37 устных докладов (20 мин), 27 устных докладов молодых ученых (10 мин), 27 стендовых докладов и 31 заочный доклад, рассматривающих широкий круг фундаментальных и прикладных вопросов, связанных с разработкой и применением сверхкритических технологий по направлениям:

- *Фундаментальные основы сверхкритического состояния вещества; теория и моделирование*
- *Физические методы исследования; анализ и диагностика; методологические аспекты*
- *Создание катализаторов, катализ, органический и неорганический синтез*
- *Зелёная химия, защита окружающей среды и утилизация отходов*
- *Переработка CO₂ и природного сырья (минерального, углеводородного и возобновляемого); вопросы энергетики*
- *Технологические основы применения СКФ:*
 - *синтез и модифицирование функциональных материалов;*
 - *фармакология, косметология, медицина;*
 - *пищевые производства и продукты питания*

Рабочие языки конференции русский и английский.

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ПЛ-1

Валерий Васильевич Лунин – флюиды, объединяющие сердца

Бухтияров В.И., Мартьянов О.Н.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

vib@catalysis.ru

Академик В.В. Лунин — выдающийся российский ученый, признанный в России и за рубежом специалист в области гетерогенного катализа и физической химии, автор более 1000 научных работ, в том числе 5 монографий, более 20 учебных пособий, 100 авторских свидетельств и патентов. В.В. Лунин — основатель ведущей научной школы России «Фундаментальные представления о закономерностях формирования новых каталитически активных систем на базе интерметаллических соединений и их гидридов», насчитывающей сотни учеников и последователей.

За крупный вклад в развитие образования и педагогическую деятельность В.В. Лунин удостоен Ломоносовской премии (1997 г.) и премии Президента РФ в области образования (1998 г.). За разработку концепции «Новые подходы к взаимодействию средней и высшей школы в области химического образования. Концепция и практическая реализация» награжден нагрудным знаком «Почетный работник высшего профессионального образования РФ».

В 1999 году В.В. Лунин награжден Орденом Почета за заслуги перед государством, большой вклад в укрепление дружбы и сотрудничества между народами и многолетний добросовестный труд.

В 2000 г. Валерий Васильевич с коллективом соавторов (ИК СО РАН, ГИАП, ОАО «Азот», Березники) удостоен Премии Правительства РФ за разработку и промышленную реализацию технологии двухступенчатого окисления аммиака в производстве азотной кислоты на основе сотового оксидного катализатора. Новая технология успешно внедрена на предприятиях ОАО «Азот» в городах Березники, Череповец, Невинномысск, Новгород и др. на 19 агрегатах производства азотной кислоты.

В 2001 году он становится лауреатом премии Правительства Москвы за проведение эффективной работы по взаимодействию с общеобразовательными учреждениями.

В 2002 году В.В. Лунин с проф. П.А. Чернавским и коллегами из РАН удостоены Государственной премии РФ за цикл работ «Полиядерные соединения: молекулярные магнетики и катализ».

В 2005 г. за работу «Исследование физико-химических основ синтеза озона, разработка и широкое внедрение принципиально новых лечебных технологий с использованием озона» В.В. Лунин с сотрудниками вновь удостоен Премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники.

В 2005 – 2006 гг. Фонд содействия отечественной науке определил В.В. Лунина лауреатом в номинации «Выдающиеся ученые России. Химия».

В 2005 году к 250-летию Московского государственного университета Валерий Васильевич удостоен Ордена «За заслуги перед отечеством IV степени».

В.В. Лунин – один из инициаторов интеграции вузов России и Российской Академии Наук. С 1992 г. Валерий Васильевич являлся бессменным председателем Учебно-методического объединения Университетов России по химии (с 2012 — председателем УМС по направлениям подготовки 04.03.01, 04.04.01 «Химия» и специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»), Сопредседателем и Президентом Оргкомитета Международных химических олимпиад. В течение многих лет В. В. Лунин был Президентом и Председателем Попечительского совета некоммерческого партнерства «Содействие химическому и экологическому образованию», членом Президиума РХО им. Д.И. Менделеева, членом Попечительского Совета Ассоциации выпускников МГУ в Германии. В 1994 году по инициативе и при активном участии Валерия Васильевича создан филиал Химического факультета в Научном центре РАН в Черноголовке.

В.В. Лунин хорошо известен как выдающийся ученый и талантливый организатор, который успешно возглавлял Химический факультет Московского государственного университета на протяжении 25 лет, внес существенный вклад в развитие научных основ катализа и газовой электрохимии, но и сохранил в непростые для страны времена традицию Менделеевских и Всероссийских химических олимпиад, открывая талантливой молодёжи из всех уголков нашей страны путь в большую науку.

Supercritical fluids for advanced functional materials

C. Aymonier

*Institute of Condensed Matter Chemistry of Bordeaux,
87 Avenue du Dr A. Schweitzer, 33608 Pessac, France*

Email: cyril.aymonier@icmcb.cnrs.fr

The specific properties of supercritical fluids are exploited for more than 35 years to develop breakthrough technologies, especially in the field of the preparation of advanced materials, from organics to inorganics through carbon-based materials. This process of material processing is continuous, fast (few tens of seconds), sustainable and scalable and gives access to high quality nanostructured materials with unique physico-chemical properties, meaning which can not be obtained with other synthetic methods.

This presentation proposes to introduce first the the experimental and modelling tools developed by chemists, chemical engineers, material chemists, physicists, *etc.*, which are today available to process nanostructured materials, while allowing understanding and improving the control of their formation.

After, this presentation will emphasize how the coupling between chemistry and chemical engineering gives access to the formation of unique and high quality nanostructured materials. For instance, the first proof of the synthesis in few tens of seconds of geominerals, namely talc, in a continuous millifluidic process will be presented. Very interestingly, this synthetic talc exhibits unique properties as its hydrophilicity knowing that naturel talc is hydrophobic. In this new field of geomineral synthesis, we went one-step forward with the demonstration of the possibility to prepare highly crystalline geominerals in just few seconds again but under thermodynamically metastable conditions with the synthesis of the torbermorite mineral which is not abundant in nature but very interesting in the construction industry for the development of green concretes. The mastering of the chemistry coupled with one pot multi-step processes opens the road towards the continuous design of multifunctional materials as illustrated with functional layer double hydroxides. All these materials can now be produced from laboratory scale for research & development investigations to pilot scale for industrial purposes.

This presentation will also demonstrate the added value of the supercritical solvothermal synthesis method in terms of materials. This will be illustrated with different examples in the fields of optics, energy, catalysis and microelectronics.

The benefits of the sub- and supercritical continuous solvothermal route include not only better performances for advanced applications but also environmental issues associated with the synthesis process. This will be emphasized with the studies performed using LCA approaches coupled with risk assessment ones.

Finally, mastering physicochemistry and processes in supercritical fluids opens the way of a circular economy offering innovative solutions for the recycling of materials. This will be illustrated with the recycling of solar panels, permanent magnets, carbon fibers from CFRP or still the regeneration of surgical and FFP2 face masks.

VIBRATIONAL SPECTROSCOPY FOR STUDYING MASS TRANSFER IN SCF

*Andreas Siegfried Braeuer;
Technische Universität Bergakademie Freiberg, Germany*

One-dimensional and temporally resolved Raman spectroscopy is a powerful tool for the analysis of mass-transfer processes in transparent systems. In this context “one-dimensional” refers to the simultaneous measurement of multiple Raman spectra from various sites along a line. “Temporally resolved” implies that the one-dimensional measurements last significantly shorter than the characteristic time scale of the transfer process. Because of this, one one-dimensional measurement can be considered as snap-shot.

As one can deduce mixture composition or concentrations from a Raman spectrum, these one-dimensional and temporally resolved Raman measurements enable the temporally resolved acquisition of composition- or concentration gradients. During mass transfer processes, these gradients vary as a function of time and their temporal evolution is related to diffusion and/or convection.

This presentation will introduce Raman spectroscopy and its one-dimensional variant and then report on

- the analysis of mass transfer processes related to the production of aerogels, including the steps of solvent exchange, supercritical drying and supercritical impregnation [1,2]
- and on the analysis of spray/jet mixing processes, which are relevant for the supercritical anti-solvent process for particle precipitation [3].

References

- [1] Quiño J. et al.: In situ measurement of drug transport in porous silica gel. *Micropor Mesopor Mat*, 260 2018, p. 17–23. doi:10.1016/j.micromeso.2017.10.012.
- [2] Quiño J. et al.: Supercritical drying of aerogel: In situ analysis of concentration profiles inside the gel and derivation of the effective binary diffusion coefficient using Raman spectroscopy. *J Supercrit Fluid*, 108 2016, p. 1–12. doi:10.1016/j.supflu.2015.10.011.
- [3] Bassing D., Braeuer A. S.: The lag between micro- and macro-mixing in compressed fluid flows. *Chemical Engineering Science*, 163 (Supplement C) 2017, p. 105–113. doi:10.1016/j.ces.2017.01.034.

Hydrogen generation by catalytic aqueous and supercritical water reforming

Murzin D.Yu.

Åbo Akademi University, Turku, Finland

dmurzin@abo.fi

Conversion of biomass fuels and chemicals has attracted a lot of attention recently. One example is the conversion of biomass to H₂. Production of hydrogen for fuel cells and other industrial applications from biomass is a part of the quest for a sustainable future. Nowadays the main part of hydrogen is produced through steam reforming of methane. However, the process has a high energy consumption and is based on fossil feedstock. This technology is energy demanding because the reaction is endothermic requiring a high temperature and it is not sustainable due to CO₂ release to atmosphere. An overview of alternatives to methane steam reforming will be discussed including aqueous phase reforming of biomass derived alcohols and supercritical water reforming.

Spectroscopy and modelling of Supercritical ammonia

Abdenacer Idrissi^a and Michael Kiselev^b

a University of Lille, CNRS, UMR 8516- LASIRE, Laboratoire Avancé de Spectroscopie pour les Interactions, la réactivité et l'Environnement, F-59000 Lille, France

b Institute of Solution chemistry of the RAS, Akademicheskaya st. 1, 153045 Ivanovo, Russia

Ammonia or NH_3 has widespread use in many industrial sectors and is one of the most highly produced chemicals in the world. [1] Main uses are in industrial refrigeration systems, as well as fertilizer, explosives, chemicals production [2, 3] and more recently in the CO_2 capture technology. [4, 5] By the same token, supercritical ammonia has been shown to provide advanced technological processes (such as separation, chemical reaction, material processing, waste treatment, plastic recycling and others). [2, 3, 6-8]

Some special features of supercritical ammonia are relevant to the understanding of supercritical phenomena. Indeed, NH_3 is a simple molecule where a subtle balance between hydrogen bonding and van der Waals interactions is expected to provide some peculiarities of its structure and dynamics in the supercritical domain. Understanding the local structure is one of the fundamental and essential problems for the successful use of supercritical technology using ammonia.

We will report in this talk the results obtained using experimental X-rays, neutron scattering, infrared, Raman scattering, nonlinear transient spectroscopy and theoretical simulations, that are helpful to the understanding of the molecular structure of supercritical ammonia. We also will outline the use of supercritical ammonia chemical applications such the dissolution of cellulose, the catalytic hydroaminomethylation, the exfoliation of graphene and the simultaneous doping of graphene, the synthesis of nanomaterial, recycling of polymers.

References:

- [1] Appl, M. Ammonia. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Weinheim: Wiley-VCH. ; 2006.
- [2] Wada, M., Heux, L., Isogai, A., Nishiyama, Y., Chanzy, H., Sugiyama, J. (2001) Improved Structural Data of Cellulose III_R Prepared in Supercritical Ammonia. *Macromolecules* 34: 1237-1243.
- [3] Desmoulins-Krawiec, S., Aymonier, C., Loppinet-Serani, A., Weill, F., Gorsse, S., Etourneau, J., et al. (2004) Synthesis of nanostructured materials in supercritical ammonia: nitrides, metals and oxides. *Journal of Materials Chemistry* 14: 228-232.
- [4] Darde, V., Thomsen, K., van Well, W. J. M., Stenby, E. H. (2009) Chilled ammonia process for CO_2 capture. *Energy Procedia* 1: 1035-1042.
- [5] Martin, A., Kant, M., Jackstell, R., Klein, H., Beller, M. (2007) Neues umweltfreundliches Herstellungsverfahren für primäre Amine durch Hydroaminomethylierung von Olefinen in überkritischem Ammoniak. *Chemie Ingenieur Technik* 79: 891-900.
- [6] Darr, J. A., Poliakoff, M. (1999) New directions in inorganic and metal-organic coordination chemistry in supercritical fluids. *Chemical Reviews* 99: 495-541.
- [7] Desmoulins-Krawiec, S., Aymonier, C., Loppinet-Serani, A., Weill, F., Gorsse, S., Etourneau, J., et al. (2004) Synthesis of nanostructured materials in supercritical ammonia: nitrides, metals and oxides. *J Mater Chem* 14: 228-232.
- [8] Werner, M., Petra, F. (2006) (Supercritical) Ammonia for Recycling of Thermoset Polymers. *Macromolecular Symposia* 242: 165-173.

Single-walled carbon nanotubes: from synthesis to applications

Eldar M. Khabushev^{1,2}, Ilya V. Novikov¹, Alena A. Alekseeva¹, Polina M. Kalachikova¹,
Anastasia E. Goldt¹, Sergey D. Shandakov², Dmitry V. Krasnikov¹, Albert G. Nasibulin^{1,2}

1 – *Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia*

2 – *Kemerovo State University, 650000, Kemerovo, Russia*

3 – *Aalto University School of Science, Espoo, Finland*

a.nasibulin@skoltech.ru

The unique properties of single-walled carbon nanotubes (SWNTs), such as high porosity and specific surface area, low density, high ratio of optical transmittance to sheet resistance, high thermal conductivity and chemical sensitivity, and tunable metallic and semiconducting properties, open up avenues for a wide range of applications.

The presentation is devoted to a survey of carbon nanotube synthesis methods and various applications of this unique materials. A special attention is devoted to the aerosol CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes [1-4]. Direct integration of the CNTs produced by the aerosol method into high-performance flexible and stretchable electronics, is discussed. Produced SWCNT/polymer composite films have exhibited excellent optical and electrical properties as well as high mechanical flexibility.

The presentation also discusses a novel method to produce high-quality dispersions of debundled SWCNTs in aqueous solutions and their separation by the gel chromatography technique. Direct injection of SWCNTs treated with supercritical nitrogen into the aqueous surfactant solution facilitates the dispersion process without the need of extensive ultrasonication and therefore significant SWCNT damage [5].

Acknowledgement. This research was supported by Russian Science Foundation (project № 17-19-01787) and Russian Foundation for Basic Research (project No 18-29-06071 – suspensions of carbon nanotubes; No. 20-03-00804 – carbon nanotube functionalization). We acknowledge the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project no. FZSR-2020-0007 in the framework of the state assignment no. 075-03-2020-097/1).

References:

- [1] Nasibulin, A. G., Moiala, A., Brown, D. P., Jiang, H. and Kauppinen, E.I., *Chemical Physics Letters*. **402** (2005) [227](#).
- [2] Moiala, A., Nasibulin, A. G., Brown, D. P., Jiang, H., Khriachtchev, L., and Kauppinen, E. I., *Chemical Engineering Science* **61** (2006) [4393](#).
- [3] Iakovlev, V. Ya., Krasnikov, D. V., Khabushev, E. M., Alekseeva, A. A., Grebenko, A. K., Tsapenko, A. P., Zabelich, B.Yu., Kolodiaznaia, J. V., Nasibulin, A. G. *Chemical Engineering Journal* **383** (2020) [123073](#).
- [4] Krasnikov, D. V., Zabelich, B. Yu., Iakovlev, V. Ya., Tsapenko, A. P., Romanov, S. A., Alekseeva, A. A., Grebenko, A. K., Nasibulin A. G. *Chemical Engineering Journal* **372** (2019) [462](#).
- [5] Kalachikova, P. M., Goldt, A.E., Khabushev, E. M., Eremin, T. V., Ustinovich, K. B., Grebenko, A., Parenago, O. O., Zatsepin, T. S., Pokrovskiy, O. I., Obraztsova, E. D., Nasibulin A. G. *Carbon* **152** (2019) [66](#).

PL-7

In situ vibrational spectroscopy and spectroscopic imaging for supercritical fluids

Sergei G. Kazarian

Department of Chemical Engineering, Imperial College London, United Kingdom

This talk will present new insights into our past [1-3] and recent research of supercritical fluids using in situ FTIR spectroscopy and spectroscopic imaging. In situ ATR-FTIR spectroscopy was applied *in situ* investigation of intermolecular interactions between CO₂ and different polymers [3] following a comprehensive studies of interactions of CO₂ with polyketones containing different number of carbonyl groups.[2] In particular, the structure of formed non-covalent CO₂-polymer complexes has been proposed, as well as thermodynamic parameters, enthalpy and entropy, of CO₂-polymer and polymer-polymer interactions have been determined based on spectroscopic data. In situ FTIR spectroscopy has been applied to elucidate changes in polymer morphology induced by supercritical CO₂. The interactions between supercritical or high-pressure CO₂ and ionic liquids via in situ ATR-FTIR spectroscopy will be briefly discussed highlighting recent relevant studies. [4]

In a different application, we demonstrate an approach of the ATR-FTIR spectroscopic imaging applied *in situ* to investigate the stability and behavior of asphaltenes dissolved in different media (benzene and crude oil) at high-pressure CO₂ conditions.[5] This talk will also present our recent research in FTIR spectroscopic imaging (www.imperial.ac.uk/vsci) for in situ studies of polymer blends subjected to high-pressure CO₂. Chemical visualisation in macro ATR imaging mode broadens the range of samples and systems amenable to study with in situ ATR-FTIR imaging, which was previously impossible. We have demonstrated that this approach can be applied to image in situ blends of biopolymers under high-pressure CO₂. [6, 7] This powerful methodology opens possibilities to visualize the dynamic processes of phase separation in biopolymers induced by high-pressure CO₂.

Acknowledgement. This work was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, grant number 075-15-2019-1876.

References:

- [1] S.G. Kazarian et al, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 11099.
- [2] M. Poliakoff, S. Howdle, S. G. Kazarian Angew. Chemie Int. Ed. Eng. 34 (1995) 1275.
- [3] S. G. Kazarian et al. J. Am. Chem. Soc 118 (1996) 1729.
- [4] A. S. Shalygin et al. J. Mol. Liquids 315 (2020) 113694.
- [5] A. A. Gabrienko, O. N. Martyanov, S. G. Kazarian Energy & Fuels 30 (2016) 4750.
- [6] H. Lu, S. G. Kazarian Spectrochim. Acta Part A 243 (2020) 118760.
- [7] H. Lu, H. Shinzawa, S. G. Kazarian Applied Spectroscopy 75 (2021) 250.

КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ

КЛ-1

СКФ синтез высокопористых полимерных матриц: фундаментальные особенности и технологические аспекты формирования, развития и стабилизации полимерных пен

Зимняков Д.А.^{1,2}

1 – Саратовский государственный университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия

2 – Институт проблем точной механики и управления РАН, Саратов, Россия

zimnykov@mail.ru

Вспенивание биорезорбируемых полимеров с использованием сверхкритических пластифицирующих/вспенивающих агентов является одним из возможных подходов к синтезу высокопористых материальных платформ для регенеративной медицины. Несмотря на значительное число прикладных исследований, в настоящее время не в полной мере выявлены и адекватно интерпретированы механизмы, контролирующие процессы зарождения и развития ансамблей пор в пластифицированных полимерных матрицах в зависимости от внешних условий (скорости сброса давления и температуры).

В данной работе представлены результаты исследований основных физических эффектов, контролирующих кинетику формирования и развития пор в пластифицированном с использованием сверхкритического диоксида углерода аморфном D,L-полилактиде при изменении внешних условий (давления и температуры). Процесс формирования высокопористых матриц при быстром (квазиadiaбатическое расширение полимерной пены, [1]) или медленном (квазиизотермическое расширение, [2]) сбросе давления в системе «пластифицированный полилактид – сверхкритический/субкритический диоксид углерода) включает следующие основные стадии:

- 1) стадию нуклеации, приводящую к формированию ансамбля устойчиво развивающихся зародышей пор в полимерной матрице;
- 2) стадию интенсивного развития полимерной пены, адекватно описываемую уравнением состояния, предложенным С. Россом [3], с учетом диссипации части внутренней энергии вспенивающего диоксида углерода [4] вследствие развития границ раздела «полимер-флюид» и вязкости полимерной матрицы;
- 3) стадию стабилизации структуры полимерной пены.

Критическое влияние на структуру синтезируемой полимерной пены оказывает кинетика формирования и развития ансамблей зародышей пор; максимальные значения фактора расширения (отношения объема пены к исходному объему полимера) и высокая степень однородности структуры достигаются при высоких значениях скорости нуклеации и малых средних значениях первой производной радиуса зародыша по внешнему давлению. Скорость нуклеации при текущем значении внешнего давления определяется скачком энергии Гиббса при зародышеобразовании, который должен быть сопоставим с энергией

термических флуктуаций kT [2]. Анализ эмпирических данных по квазиadiaбатическому и квазиизотермическому вспениванию аморфного D,L-полилактида в атмосфере scCO_2 позволил сделать вывод, что отмеченные условия достигаются при использовании исходных давлений диоксида углерода при вспенивании в интервале от 7.0 МПа до 10 МПа.

Характерной особенностью кинетики квазиизотермического развития зародышей пор на стадии, предшествующей интенсивному расширению пены, является ее автомодельный характер, позволяющий описать значение радиуса зародыша в зависимости от внешнего давления универсальной функцией, зависящей только от двух параметров. Эти параметры определяются начальным радиусом зародыша, начальным значением давления флюида в зародыше, вязкостью полимера и коэффициентом диффузии флюида в полимере. Рис. 1 иллюстрирует эффект автомодельного поведения при развитии единичных зародышей пор в полимерной матрице в процессе медленного сброса давления при постоянной температуре: существенно различающиеся зависимости радиусов зародышей от внешнего давления могут быть приведены к универсальной форме путем линейного масштабирования.

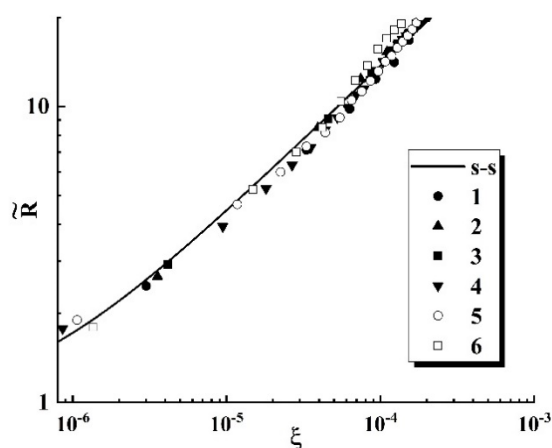


Рис. 1. Автомодельный характер зависимостей радиусов зародышей пор в полилактидных матрицах от внешнего давления: зависимости, полученные при различных значениях исходного давления P_{ext}^{in} и температуры T , приводятся к универсальной функции (s-s) путем линейного преобразования координат. 1– $P_{ext}^{in} = 8.0 \text{ МПа}$, $T = 338 \text{ К}$; 2 – $P_{ext}^{in} = 8.0 \text{ МПа}$, $T = 323 \text{ К}$; 3– $P_{ext}^{in} = 8.0 \text{ МПа}$, $T = 338 \text{ К}$; 4– $P_{ext}^{in} = 14.5 \text{ МПа}$, $T = 338 \text{ К}$; 5– $P_{ext}^{in} = 11.5 \text{ МПа}$, $T = 323 \text{ К}$; 6– $P_{ext}^{in} = 11.5 \text{ МПа}$, $T = 310 \text{ К}$.

Полученные результаты представляют интерес с точки зрения дальнейшего совершенствования технологий СКФ-синтеза высокопористых функциональных материалов для регенеративной медицины.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-06024.

Литература:

- [1] Зимняков Д.А., Баграташвили В.Н., Ювченко С.А., Славнецков И.О., Калачева А.В., Ушакова О.В. // СКФ-ТП. 2019. № 1. С. 14-31.
- [2] Зимняков Д.А., Попов В.К., Минаев Н.В., Епифанов Е.О., Паренаго О.О., Здражевский Р.А., Верещагин Д.А., Ушакова О.В. // СКФ-ТП. 2020. № 2. С. 27-41.
- [3] Ross S. // Ind. Eng. Chem. 1969. V. 61. P. 48–71.
- [4] Zimnyakov D.A., Zdrajevsky R.A., Minaev N.V., Epifanov E.O., Popov V.K., Ushakova O.V. // Polymers. 2020. V. 12. Ar. 1055.

SCF synthesis of highly porous polymer matrices: fundamental features and technological aspects of formation, expansion, and stabilization of the polymer foams

Zimnyakov D.A.^{1,2}

1 – Yury Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia

2 – Precision Mechanics and Control Institute of RAS, Saratov, Russia

zimnykov@mail.ru

Foaming of bioresorbable polymers using supercritical plasticizing/foaming agents is one of the possible approaches to the synthesis of highly porous material platforms for regenerative medicine. Despite a significant number of applied studies, at present, the mechanisms that control the processes of nucleation and development of pore ensembles in plasticized polymer matrices, depending on external conditions (depressurization rate and temperature), have not been fully identified and adequately interpreted.

This paper presents the results of studies of the physical effects that control the kinetics of the formation and expansion of pores in scCO₂-plasticized amorphous D,L-poly lactide under changing external conditions (pressure and temperature). The process of formation of highly porous matrices with rapid (quasi-adiabatic expansion of polymer foam, [1]) or slow (quasi-isothermal expansion, [2]) depressurization of the system "plasticized poly lactide - supercritical/ subcritical carbon dioxide) includes the following main stages:

- 1) the nucleation stage, leading to the formation of an ensemble of steadily expanding pore embryos in the polymer matrix;
- 2) the stage of intensive expansion of polymer foam, adequately described by the equation of state proposed by S. Ross [3], taking into account the dissipation of a part of the internal energy of foaming carbon dioxide [4] due to the development of the polymer-fluid interfaces and the viscosity of the polymer matrix;
- 3) the stage of stabilization of the polymer foam structure.

The kinetics of the formation and development of ensembles of pore embryos has a crucial effect on the structure of the synthesized polymer foam. The maximal values of the expansion factor (the ratio of the foam volume to the initial volume of the polymer) and a high degree of structure homogeneity are achieved at high values of the nucleation rate and modest values of the first derivative of the embryo radius with respect to external pressure. The nucleation rate at the current value of the external pressure is determined by the jump in the Gibbs energy during nucleation, which should be comparable to the energy of thermal fluctuations kT [2]. An analysis of empirical data on quasi-adiabatic and quasi-isothermal foaming of amorphous D,L-poly lactide in an atmosphere of scCO₂ made it possible to conclude that these conditions are achieved when using the initial pressures of carbon dioxide during foaming in the range from 7.0 MPa to 10 MPa.

A characteristic feature of the kinetics of the quasi-isothermal expansion of pore embryos at the stage preceding the intensive expansion of the foam is its self-similar nature, which makes it possible to describe the value of the embryo radius as a function of the external pressure by a universal function that depends only on two parameters. These parameters are determined by the initial radius of the embryo, the initial value of the fluid pressure in the embryo, the viscosity of the polymer, and the coefficient of diffusion of the fluid in the polymer. Figure 1 illustrates the effect of self-similar behavior during the expansion of single pore embryos in a polymer matrix in the course of slow depressurization at constant temperature: significantly differing dependences of the embryos radii on external pressure can be reduced to a universal form by linear scaling.

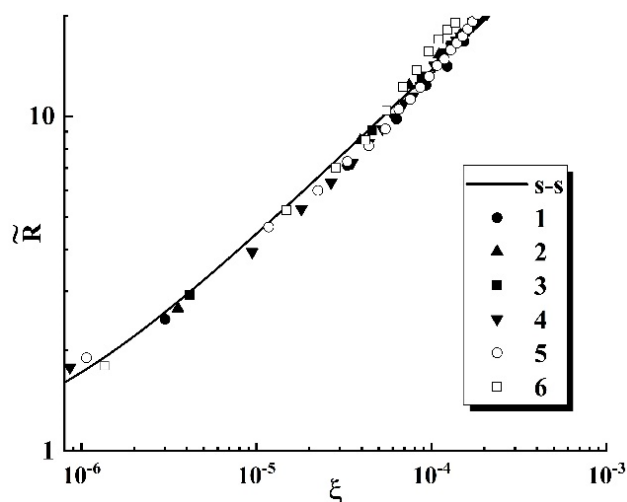


Fig. 1. Self-similar nature of the dependences of the embryos radii in polylactide matrices on external pressure: the dependences obtained at different values of the initial pressure P_{ext}^{in} and temperature T are reduced to a universal function ($s-s$) by linear transformations of coordinates. 1– $P_{ext}^{in} = 8.0\text{MPa}$, $T = 338\text{K}$; 2 – $P_{ext}^{in} = 8.0\text{MPa}$, $T = 323\text{K}$; 3– $P_{ext}^{in} = 8.0\text{MPa}$, $T = 338\text{K}$; 4– $P_{ext}^{in} = 14.5\text{MPa}$, $T = 338\text{K}$; 5– $P_{ext}^{in} = 11.5\text{MPa}$, $T = 323\text{K}$; 6– $P_{ext}^{in} = 11.5\text{MPa}$, $T = 310\text{K}$.

The results obtained are of interest from the point of view of further improvement of technologies for the supercritical fluidic synthesis of highly porous functional materials for regenerative medicine.

Acknowledgement. This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, grant 18-29-06024.

References:

- [1] D.A. Zimnyakov, V.N. Bargatashvili, S.A. Yuvchenko, I.O. Slavnetskov, A.V. Kalacheva, O.V. Ushakova, Russian Journal of Physical Chemistry B 13(2019) 1254.
- [2] D.A. Zimnyakov, V.K. Popov, N.V. Minaev, E.O. Epifanov, O.O. Parenago, R.A. Zdrajevsky, D.A. Vereshagin, O.V. Ushakova, Russian Journal of Physical Chemistry B 14(2020) 1268.
- [3] S. Ross, Ind. Eng. Chem. 61(1969) 48.
- [4] D.A. Zimnyakov, R.A. Zdrajevsky, N.V. Minaev, E.O. Epifanov, V.K. Popov, O.V. Ushakova, Polymers 12(2020) 1055.

KL-2

The Critical and Supercritical Phenomena in Binary CO₂ Containing Mixtures

Abdulagatov I.M.^{1,2}, Polikhronidi N.G.³, Batyrova R.G.³

1 - Geothermal and Renewal Energy Institute of the Russian Academy of Sciences, High Temperature Joint Institute of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Dagestan, Russian Federation

2 - Dagestan State University, Russian Federation

3 - Institute of Physics of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Russian Federation

E-mail: ilmutdina@gmail.com

Industry continues to widely exploit the remarkable anomalous properties of supercritical fluids. For example, near-critical and supercritical fluids and fluid mixtures has recently become a subject of growing scientific interest due to its crucial role in a variety of natural processes, as well as because of emerging promising technological applications for the environmentally friendly destruction of toxic and hazardous wastes. There is also a very important theoretical aspect that concerns near-critical and supercritical phenomena in systems where one of the components (carbon dioxide) is near its critical condition. For example, negative and positive diverging of the solute partial molar properties ($\bar{V}_2^\infty, \bar{H}_2^\infty, \bar{C}_{P2}^\infty$) in the immediate vicinity of the solvent's critical point and path-dependence of the solvent properties in near-critical systems are of great theoretical interest. The critical region behavior of CO₂ + solute mixtures is also theoretical interest, for example, to determine how solute molecules affect the nearcritical behavior of solvent or to examine consequences of the isomorphism principle on the critical region thermodynamic behavior of solute + solvent mixtures. The shape of the critical curve is of great importance for studying the real critical and supercritical behavior of mixtures, since the shape of the critical locus is very sensitive to difference in molecular shape and size, and specific interactions of the components. The thermodynamic properties of dilute mixtures neat the critical point of the solvent (carbon dioxide) is completely determined by the critical lines behavior, initial slope of the critical curves, (dT_c / dx) and (dP_c / dx) at $x \rightarrow 0$, or the Krichevskii parameter which is determined by the initial slopes of the critical properties curves. Knowledge of the critical properties is important also in predicting the phase behavior of mixtures. The critical point is the key parameter in the construction of phase diagrams as it represents the upper boundary of the vapor-liquid region (accurate define the location and border of the two-phase region). Knowledge of the critical properties is important also in predicting the phase behavior of mixtures. The critical point is the key parameter in the construction of phase diagrams as it represents the upper boundary of the vapor-liquid region (accurate define the location and border of the two-phase region). The critical properties (the critical curves) for mixtures are also need to develop scaling type (crossover) equation of state.

The thermodynamic behavior of dilute near-critical mixtures depends on microscopic phenomena involving density perturbation induced by the presence of the solute and propagation of this density perturbation to a distance given by the solvent's correlation length which $\xi^2 \sim K_T$ (where $K_T \rightarrow \infty$ is the isothermal compressibility of pure solvent at the critical point of pure solvent). The thermodynamic behavior of infinitely dilute mixtures near the solvent's critical point can be completely characterized by the so-called Krichevskii parameter which is equal to the derivative $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T_c, V_c}^\infty$ calculated at the critical point of pure solvent (CO₂). Using the concept of the Krichevskii parameter, all thermodynamic properties of dilute binary near-critical solution can be described based on the derivative $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{TV}^\infty$, or Krichevskii function, $J = \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{TV}^\infty = -\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial x}\right)^\infty$, where A is the Helmholtz free energy. The Krichevskii parameter governs all of the thermodynamic properties of a mixture in the vicinity of the critical properties of a pure solvent (CO₂). The Krichevskii parameter plays a crucial role in near-critical solution thermodynamics. The Krichevskii parameter determines the shape of the dew-bubble curves, isothermal in P - x space and isobaric in T - x space.

In the present work all available sources of the critical curves data (T_c, P_c, ρ_c, x) of binary carbon dioxide containing mixtures (CO₂+solute) have been collected, evaluated, and compared with various data sources, prediction and correlation methods. Various techniques of the critical parameter measurements for pure fluids and fluid mixtures and their accuracy were reviewed. Results of the critical analysis of the uncertainty of each data source along with comparisons with other sources were presented. The reliability, quality, and consistency of each critical property data set for CO₂+solute was examined. The most reliable critical parameters for CO₂+solute systems were selected and recommended for future scientific and industrial applications. Special interest has been focused on the description of thermodynamic and structural properties of the dilute mixtures near the critical point of pure solvent (carbon dioxide) using the critical properties data (initial slopes of the critical curves or shape of the critical lines, (dT_c / dx) and (dP_c / dx) at $x \rightarrow 0$). The relation of the critical curves data with the Krichevskii parameter and other thermodynamic properties of the dilute mixtures near the critical point of pure solvent (carbon dioxide) were discussed. The role of the critical property data (critical curves behavior) in study of the thermodynamic properties (scaling) behavior of dilute mixtures near the critical points of pure solvent (carbon dioxide) was also discussed. The detailed description of the experimental critical curve and phase equilibrium data for binary CO₂+n-alkane mixture near the critical points from calorimetric (isochoric heat capacity measurements will be discussed).

Acknowledgement. This work was supported by the Russian Science Foundation, grant 19-08-00056.

Переработка органоминерального сырья с использованием СКФ

Бельская О.Б., Кривонос О.И.

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск,
Россия
obelska@ihcp.ru*

Показана возможность использования сверхкритических флюидов в процессе переработки органоминерального сырья на примере озерных сапропелей Омской области. Пресноводные сапропели образуются из водной растительности и остатков живых организмов за счет жизнедеятельности бактерий и могут содержать до 90% органического вещества. Их формирование происходит в анаэробных условиях, что позволяет подавить окисление и разложение ценных органических соединений. Рациональное использование данного природного сырья является актуальной научной и технологической задачей.

Экстракции CO_2 в сверхкритических условиях является эффективным методом для извлечения из органического вещества сапропелей биологически активных субстратов, в состав которых входят витамины (А, В1, В2, В6, В12, С, D, Е), ферменты, гормоноподобные вещества, гуминовые кислоты, аминокислоты. Переход к сверхкритическим условиям экстракции, оптимизация температуры и давления позволили увеличить выход экстракта от 2.5 (субкритический CO_2) до 35 мас. % (от органического вещества сапропеля) и достичь при этом степени извлечения аминокислот близкой к 85% (50 °С, 35 МПа). Введение в качестве соразтворителя водно-спиртовой смеси привело к росту выхода СК-экстракта в области более низких давлений (8-20 МПа), а также к изменению соотношения между водорастворимыми и липофильными продуктами.

Каталитическое гидрооживление органического вещества может быть использовано, как по отношению к нативному сапропелю, так и как последовательная стадия после экстракционной обработки. Реализация данного процесса в сверхкритических условиях в среде $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ позволила увеличить извлечение из органической части сапропеля ряд сложных органических соединений, среди которых сложные эфиры карбоновых кислот, производные фенолов и азотсодержащие соединения. Была показана возможность варьирования состава продуктов в рамках реализованных условий процесса. Проведение гидрооживления в восстановительной среде позволяет уменьшить долю гетероатомных соединений и увеличить долю более легких фракций.

Комплексная схема переработки сапропелей является безотходной и позволяет в результате сочетания экстракционных процессов, гидрооживления и пиролиза получать биологически-активные вещества, комплекс сложных органических соединений, углерод-минеральные сорбционные материалы, а извлечение сапропелевых отложений способствует улучшению экологии водоемов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011490008-3).

KL-3

Processing of organomineral raw materials using of supercritical fluids

Belskaya O.B., Krivonos O.I.

Center of New Chemical Technologies BIC, Boreskov Institute of Catalysis, Omsk, Russia
obelska@ihcp.ru

The possibility of using supercritical fluids in the processing of organomineral raw materials is shown on the example of lacustrine sapropels of the Omsk region. Freshwater sapropels are formed from aquatic vegetation and the remains of living organisms as a result of the vital activity of bacteria and can contain up to 90% organic matter. Their formation takes place under anaerobic conditions, which makes it possible to suppress the oxidation and decomposition of valuable organic compounds. The rational use of this natural raw material is an urgent scientific and technological challenge.

Extraction of CO₂ under supercritical conditions is an effective tool for extracting biologically active substrates from organic matter sapropels, which include vitamins (A, B1, B2, B6, B12, C, D, E), enzymes, hormone-like substances, humic acids, amino acids. The transition to supercritical extraction conditions, optimization of temperature and pressure made it possible to increase the extract yield from 2.5 (subcritical CO₂) to 35 wt. % (with respect to the organic matter of sapropel) and at the same time achieve the degree of extraction of amino acids close to 85% (50 °C, 35 MPa). The introduction of a water-ethanol mixture as a co-solvent led to an increase in the yield of the SC-extract in the range of lower pressures (8-20 MPa), as well as to a change in the ratio between water-soluble and lipophilic products.

Catalytic hydro-liquefaction of organic matter can be used both with respect to native sapropel and as a sequential stage after extraction treatment. The implementation of this process under supercritical conditions in a C₂H₅OH medium has made it possible to increase the extraction of a number of complex organic compounds from the organic part of sapropel, including esters of carboxylic acids, derivatives of phenols and nitrogen-containing compounds. The possibility of varying the composition of the products was shown within the framework of the realized process conditions. Hydro-liquefaction in a reducing environment makes it possible to reduce the proportion of heteroatomic compounds and increase the proportion of lighter fractions.

The complex scheme for processing sapropels is waste-free and allows, as a result of a combination of extraction processes, hydro-liquefaction and pyrolysis, obtaining biologically active substances, a complex of valuable organic compounds, carbon-mineral sorption materials, and the recovery of sapropel deposits helps to improve the ecology of water bodies.

Acknowledgement. The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the governmental order for Boreskov Institute of Catalysis (project AAAA-A21-121011490008-3).

КЛ-4

Газовые гидраты и критические явления в газах – точки соприкосновения

Манаков А.Ю.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

В докладе будет критически проанализировано современное состояние газогидратных исследований и разработок в мире: распространение газовых гидратов в природе, ресурсная база горючего газа в форме гидратов, возможные способы их промышленной добычи; имеющиеся примеры полевых экспериментов по добыче газа из гидратных скоплений. Параллельно будут рассмотрены принципы разрабатываемых в настоящее время технологий хранения и транспортировки природных газов в форме газовых гидратов, перспективные технологии разделения газовых смесей при помощи гидратообразования и некоторые другие сопутствующие вопросы.

Важное место в докладе займёт обсуждение литературных сведений об особенностях физической химии газовых гидратов, связанных с нахождением гидратообразователя в до- и сверхкритическом состоянии. В частности, планируется рассмотреть особенности фазовых диаграмм бинарных систем вода–гидратообразователь [1,2], а также метастабильные состояния гидратов, реализация которых возможна только в докритическом состоянии гидратообразователя [3]. В дополнении будет проведено обсуждение перспектив использования сверхкритического CO₂ при добыче газа из газогидратных скоплений [4].

Литература:

- [1] K. Ohgaki, T. Sugahara, M. Suzuki, H. Jindai // Fluid Phase Equilibria. 2000. V.175. P. 1–6.
- [2] T. Sugahara, K. Morita, K. Ohgaki // Chem.Eng.Sci. 2000. V. 55. P. 6015-6020.
- [3] V.M. Buleiko, B.A. Grigoriev, V.A. Istomin // Fluid Phase Equilibria. 2017. V.441. P. 64–71
- [4] K.H.S.M. Sampath, M.S.A. Perera, P.G. Ranjith, S.K. Matthai, T. Rathnaweera, G. Zhang, X. Tao // Journal of CO₂ Utilization. 2017. V.22. P. 212–230.

Gas hydrates and critical phenomena in gases – points of contact

Manakov A.Yu.

Nikolaev Institute of inorganic chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

Current state-of-the-art on gas hydrate studies and their future perspectives will be discussed: distribution of natural gas hydrates, the resource of combustible gases as hydrate forms, prospective methods of exploration of hydrate deposits; earlier field experiments on gas production from hydrate deposits. In addition, the both storage and transportation technologies of natural gases as gas hydrates, perspective technologies of gas mixtures separation using hydrate formation procedure will be considered.

The discussion the literature data on key features of the physical chemistry of gas hydrates caused by the sub- and supercritical states of a hydrate former. In particular, the related features of the phase diagrams of the water–hydrate former systems [1,2], as well as the metastable states of hydrates that are only possible for the subcritical state of the hydrate former [3], will be also considered. The perspectives of supercritical CO₂ application for production of natural gases from gas hydrate deposits will be discussed [4].

Literature:

- [1] K. Ohgaki, T. Sugahara, M. Suzuki, H. Jindai // *Fluid Phase Equilibria*. 2000. V.175. P. 1–6.
- [2] T. Sugahara, K. Morita, K. Ohgaki // *Chem.Eng.Sci.* 2000. V. 55. P. 6015-6020.
- [3] V.M. Buleiko, B.A. Grigoriev, V.A. Istomin // *Fluid Phase Equilibria*. 2017. V.441. P. 64–71
- [4] K.H.S.M. Sampath, M.S.A. Perera, P.G. Ranjith, S.K. Matthai, T. Rathnaweera, G. Zhang, X. Tao // *Journal of CO₂ Utilization*. 2017. V.22. P. 212–230.

Аэрогели в физике высоких энергий

Барняков А.Ю.^{1,2}

1 – Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

A.Yu.Barnyakov@inp.nsk.su

Аэрогели на основе диоксида кремния нашли широкое применение в физике высоких энергий. Благодаря его уникальным оптическим свойствам на основе аэрогеля сегодня разработано множество черенковских счетчиков, сыгравших важную роль в экспериментах по физике элементарных частиц.

В обзоре представлен ряд экспериментов по физике элементарных частиц с применением аэрогелевых счетчиков. Приведены основные параметры и физические задачи систем на основе аэрогеля в этих экспериментах.

Детально рассматриваются счетчики на основе аэрогеля, произведенного в Новосибирске: АШИФ счетчики эксперимента СНД и эксперимента КЕДР (ИЯФ, Новосибирск), пороговый счетчик эксперимента DiRAC и детектор черенковских колец эксперимента LHCb (ЦЕРН, Женева), детектор черенковских колец эксперимента AMS02 (МКС) и эксперимента CLAS-12 (J-Lab, Ньюпорт) и проекты FRICH для эксперимента PANDA (FAIR, Дармштадт), ФАРИЧ (СЦТФ, Россия).

Aerogels in High Energy Physics

A.Yu.Barnyakov^{1,2}

1 – Budker Institute of Nuclear Physics, Novosibirsk, Russia

2 – Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia

A.Yu.Barnyakov@inp.nsk.su

Aerogels based on silicon dioxide have found wide application in high energy physics. Due to its unique optical properties, many Cherenkov counters have been developed based on aerogel and have played an important role in experiments on elementary particle physics.

This review presents a number of particle physics experiments using aerogel counters. The main parameters and physical tasks of the systems based on aerogel in these experiments are presented.

The counters based on the aerogel produced in Novosibirsk are considered in detail: ASHIPH counters of the SND experiment and the KEDR experiment (BINP, Novosibirsk), the threshold counter of the DiRAC experiment and the Cherenkov ring detector of the LHCb experiment (CERN, Geneva), the Cherenkov ring detectors of the AMS02 experiment (ISS), the experiment CLAS-12 (J-Lab, Newport) and FRICH projects for the PANDA experiment (FAIR, Darmstadt), FARICH (SCTF, Russia).

Аэрогели: из лаборатории в промышленность

Меньшутина Н.В.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: chemcom@muctr.ru*

Аэрогели – это новые перспективные композитные материалы, которые могут быть использованы как функциональные материалы для медицины, фармацевтики, электроники, так и композиционные материалы в ракетно- и машиностроении, строительстве в Арктике, в коммунальном хозяйстве (теплоизоляция труб и прочее). Аэрогели могут быть неорганической, органической и гибридной природы, они могут быть в виде матов, пластин, частиц или пеллетов. Каждый тип и форма аэрогелей имеют собственный способ получения, зафиксированный в лабораторном регламенте или патенте. Однако можно выделить общий алгоритм перехода от лаборатории к промышленному производству, состоящий из анализа рынка, моделирования отдельных процессов и аппаратов производства, расчета капитальных и эксплуатационных затрат, а, следовательно, себестоимости продукта, поиска инвесторов, предпроектных расчетов, проектирования, закупки и изготовления оборудования, организации производства. Для моделирования, расчетов, проектирования используются различные типы моделей и коммерческих программных продуктов, базы данных.

Моделирование процессов тепло- массообмена: гелеобразование, замена растворителя, сверхкритическая сушка – происходит на микроуровне с учетом образования структуры, а затем диффузии в порах материала. Для этих целей разработан клеточно-автоматный подход, позволяющий адекватно с высокой скоростью вычислений генерировать структуры аэрогелей и рассчитывать физико-химические свойства. Клеточно-автоматные модели используются в моделировании процессов и аппаратов получения аэрогелей, которое соответствует расчетам на макроуровне. Как правило для моделирования процессов и аппаратов используется такой программный продукт как Fluent (ANSYS), который позволяет рассчитывать параметры процесса (концентрации, скорости, температуру) в каждой точке аппарата, варьировать геометрию аппарата, и, следовательно, вести оптимизацию конструкции и параметров ведения процесса. Для конструирования оборудования используют пакет программ: Autodesk Inventor, SolidWorks, Autocad и аналогичные. Технологические схемы производства аэрогелей: материальные, тепловые потоки, вспомогательное оборудование (теплообменники, компрессоры и т.д.) – рассчитывают, используя, например, пакет ChemCad, где на сегодняшний день отсутствуют физико-химические свойства сверхкритических флюидов, фазовые диаграммы, что создает трудности при работе с этим пакетом, и требует создания собственных баз данных и расчетных модулей. На уровне моделирования технологических схем происходит оптимизация производства, создаются рециклы и системы очистки. Происходит расчет

себестоимости, капитальных и эксплуатационных затрат, после чего начинается проектирование производства.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России, FSSM-2020-0003.

Aerogels: from laboratory to industry

Menshutina N.V.

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

E-mail: chemcom@muctr.ru

Aerogels are new promising composite materials that can be used as functional materials for medicine, pharmaceuticals, electronics, in rocket and mechanical engineering, construction in the Arctic, in communal services (pipe thermal insulation, etc.). Aerogels nature can be inorganic, organic and hybrid, they can be in the form of mats, plates, particles or pellets. Each type and form of aerogels has its own method of production, recorded in laboratory regulations or patents. However, there is a general algorithm for the transition from laboratory to industrial production, consisting of market analysis, modeling of individual processes and production devices, calculation of capital and operating costs, and therefore the cost of the product, searching for investors, pre-project calculations, design, purchase and equipment manufacture, organization of production. Various types of models and commercial software products, databases are used for modeling, calculations, design.

Thermal- and mass transfer processes: gelation, solvent replacement, supercritical drying - are modelled at the microlevel, considering the formation of the structure, and then diffusion in the pores of the material. For these purposes, a cellular automata approach has been developed, which allows aerogel structures generation and calculating physicochemical properties adequately with calculations high speed. Cellular automata models are used to simulate the processes and apparatus for producing aerogels, which corresponds to calculations at the macrolevel. As a rule, a software product such as Fluent (ANSYS) is used to simulate processes and apparatus, allowing process parameters calculations (concentration, speed, temperature) at each point of the apparatus, vary the geometry of the apparatus, and, therefore, optimize the design and process parameters. For the design of apparatus software packages are used: Autodesk Inventor, SolidWorks, Autocad and similar. Aerogels production technological schemes: material, heat flows, auxiliary equipment (heat exchangers, compressors, etc.) - are calculated using, for example, the ChemCad package, where there are no physicochemical properties of supercritical fluids, phase diagrams, which causes issues and requires the developing of databases and calculation modules. At the level of technological schemes modeling production is optimized, recycles and cleaning systems are created. The calculation of the production, capital and operating costs is implemented, after the design of production begins.

Acknowledgement. The research was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, FSSM-2020-0003.

ФЛЮИДЫ В ВЕРХНЕЙ МАНТИИ ЗЕМЛИ

Томиленко А.А., Соболев Н.В., Бульбак Т.А., Логвинова А.М.

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

E-mail: tomilen@igm.nsc.ru

Проблема состава флюидных фаз в мантии Земли по-прежнему является предметом жарких научных дискуссий и относится к числу наиболее важных для реконструкции процессов метасоматоза и плавления в литосферной мантии. Очевидно, что более полное знание об особенностях состава и поведения летучих компонентов в мантии позволит также глубже понять причины происхождения кратонных алмазов и определить степень влияния глубинных литосферных флюидов на гидросферу и атмосферу Земли. Несомненно, что алмаз представляет собой самый надежный «природный» контейнер, который удерживает внутри включений «замороженное» высокое давление и сохраняет свой первоначальный химический состав. Это подтверждается данными, полученными при изучении алмазов из россыпей Урала, в которых были впервые в мире обнаружены флюидные включения с очень высоким «замороженным» давлением при комнатных условиях (более 8.5 ГПа) [1].

Комплексное изучение флюидных включений в природных алмазах с помощью КР- и ИК-спектроскопии, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, микротермометрии и газовой хромато-масс-спектрометрии показали, что основными летучими компонентами в алмазах из кимберлитов Якутской провинции и россыпей северо-востока Сибирской платформы и Урала являются алифатические (парафины и олефины), циклические (нафтены и арены) и кислородсодержащие углеводороды (спирты и эфиры, альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты), содержание которых составляет от 52 до 95 отн. % [1-5]. Кроме того, в природных алмазах впервые были установлены галогенсодержащие углеводороды. Главным образом это хлорсодержащие парафины (от 1-хлорбутана C_4H_9Cl до 1-хлортетрадекана $C_{14}H_{29}Cl$), но также были обнаружены хлорсодержащие олефины, хлорсодержащие циклические углеводороды и хлорсодержащие эфиры. Содержание хлорсодержащих соединений в отдельных образцах может достигать 3.5 отн. % и более [1-4].

В составе флюидных включений в природных алмазах впервые было установлено от 8 до 17 серосодержащих соединений. Наряду с диоксидом серы (SO_2), дисульфидом углерода (CS_2) и диметил дисульфидом ($C_2H_6S_2$), были обнаружены тиофены от C_4H_4S (тиофен) до $C_{14}H_{24}S$ (2-децилтиофен). Общее содержание серосодержащих соединений колеблется от 0.2 до 9 отн. %.

Во всех изученных алмазах из кимберлитовых трубок Якутии и россыпей северо-востока Сибирской платформы были обнаружены молекулярный азот от 0.1 до 0.5 отн. % и

впервые от 9 до 40 азотсодержащих соединений (от 0.9 до 11.5 отн. %): амины, амиды, имиды, нитрилы и др. (от пиридина C₅H₅N до тетрадеканнитрила C₁₄H₂₇N).

Содержание воды в алмазах из кимберлитовых трубок Якутии и россыпей северо-востока Сибирской платформы и Урала составляет от 0.4 до 12.0 отн. %, а содержание углекислоты - от 0.3 до 29.0 отн. %

Таким образом, получены данные, свидетельствующие о том, что разнообразные углеводороды являются ключевыми компонентами мантийных флюидов. Среди наиболее характерных особенностей мантийных флюидов необходимо отметить: 1) низкую концентрацию метана и других легких алканов и одновременно повышенную концентрацию кислородсодержащих углеводородов; 2) как правило, низкую концентрацию H₂O и иногда высокую концентрацию CO₂; 3) широкое распространение в таких флюидах азотсодержащих соединений; 4) присутствие хлорсодержащих углеводородов и серосодержащих соединений, которые являются устойчивыми при РТ-условиях верхней мантии.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 19-17-00128

Литература:

[1] Sobolev N.V., Logvinova A. M., Tomilenko A.A., Wirth R., Bul'bak T.A., Luk'yanova L.I., Fedorova E.N., Reutsky V.N., Efimova E.S. Mineral and fluid inclusions in diamonds from the Urals placers, Russia: Evidence for solid molecular N₂ and hydrocarbons in fluid inclusions // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2019. 266. P. 197–219.

[2] Томиленко А.А. Бульбак Т.А., Логвинова А.М., Сонин В.М., Соболев Н.В. Особенности состава летучих компонентов в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии) // *Доклады Академии наук*. 2018. Т. 481. № 3. С. 310–314.

[3] Соболев Н.В., Соболев А.В., Томиленко А.А, Кузьмин Д.В., Граханов С.А, Батанова В.Г., Логвинова А.М., Бульбак Т.А., Костровицкий С.И., Яковлев Д.А., Федорова Е.Н., Анастасенко Г.Ф., Николенко Е.И., Толстов А.В., Реутский В.Н. Перспективы поисков алмазоносных кимберлитов в северо-восточной части Сибирской платформы // *Геология и геофизика*. 2018. Т. 59. № 10. С. 1701-1719.

[4] Sobolev N.V., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Logvinova A.M. Composition of hydrocarbons in diamonds, garnet, and olivine from diamondiferous peridotites from the Udachnaya pipe in Yakutia, Russia // *Engineering*. - 2019a. 5. P. 471-478.

[5] Сокол А.Г., Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Сокол И.А., Заикин П.А., Соболев Н.В. Состав флюида восстановленной мантии по экспериментальным данным и результатам изучения флюидных включений в алмазах // *Геология и геофизика*. 2020. Т. 61. № 5-6. С. 810-825.

FLUIDS IN THE EARTH'S UPPER MANTLE

Tomilenko A. A., Sobolev N. V., Bul'bak T. A., Logvinova A.M.

V. S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

E-mail: tomilen@igm.nsc.ru

The problem of the composition of fluid phases in the Earth's mantle is still the subject of heated scientific discussions and is one of the most important for the reconstruction of the processes of metasomatism and melting in the lithospheric mantle. It is obvious that a more complete knowledge of the composition and behavior of volatile components in the mantle will also allow us to better understand the reasons for the origin of cratonic diamonds and determine the degree of influence of deep lithospheric fluids on the hydrosphere and the Earth's atmosphere. There is no doubt that the diamond is the most reliable "natural" container, which keeps the "frozen" high pressure inside the inclusions and retains its original chemical composition. This is confirmed by the data obtained during the study of diamonds from the placers of the Urals, in which fluid inclusions with a very high "frozen" pressure at room conditions (more than 8.5 GPa) were found for the first time in the world [1].

A comprehensive study of fluid inclusions in natural diamonds using Raman and IR spectroscopy, transmission and scanning electron microscopy, microthermometry and gas chromatography - mass spectrometry showed that the main volatile components in diamonds from kimberlites of the Yakut province and the placers in the northeastern part of the Siberian Platform and the Urals are aliphatic (paraffins and olefins), cyclic (naphthenes and arenes) and oxygenated hydrocarbons (alcohols and esters, aldehydes, ketones and carboxylic acids), the content of which in diamonds range from 52 to 95 rel. % [1-5]. In addition, for the first time, halogenated hydrocarbons were found in natural diamonds. These are mainly chlorinated paraffins (from 1-chlorobutane C_4H_9Cl to, 1-chlorotetradecane $C_{14}H_{29}Cl$), but chlorinated olefins, chlorinated cyclic hydrocarbons, and chlorinated esters have also been found. The content of chlorinated compounds in individual samples can reach 3.5 rel. % or more [1-4].

For the first time, from 8 to 17 sulfonated compounds were found in the composition of fluid inclusions in natural diamonds. Along with sulfur dioxide (SO_2), carbon disulfide (CS_2), and dimethyl disulfide ($C_2H_6S_2$) was found thiophenes from C_4H_4S (thiophene) up to $C_{14}H_{24}S$ (2-decylthiophene). The total content of sulfonated compounds ranges from 0.2 to 9 rel. %.

In all the studied diamonds from the kimberlite pipes of Yakutia and the placers in the northeastern part of the Siberian Platform, molecular nitrogen from 0.1 to 0.5 rel. % and for the first time was found from 9 to 40 nitrogenated compounds (from 0.9 to 11.5 rel. %): amines, amides, imides, nitriles, etc. (from pyridine C_5H_5N to tetradecannitrile $C_{14}H_{27}N$).

The water content of diamonds from kimberlite pipes in Yakutia and the placers in the northeastern part of the Siberian Platform and the Urals ranges from 0.4 to 12.0 rel. % , and the content of carbon dioxide - from 0.3 to 29.0 rel. %.

Thus, we have obtained data indicating that a variety of hydrocarbons are key components of mantle fluids. Among the most characteristic features of mantle fluids it is necessary to note: 1) a low concentration of methane and other light alkanes and at the same time an increased concentration of oxygenated hydrocarbons; 2) usually a low concentration of H₂O and sometimes a high concentration of CO₂; 3) a wide distribution of nitrogenated compounds in such fluids; 4) the presence of chlorinated hydrocarbons and sulfonated compounds that are stable under the P-T conditions of the upper mantle.

Acknowledgements: The study was supported by the Russian Science Foundation (Grant No. 19-17-00128).

References:

- [1] Sobolev N.V., Logvinova A. M., Tomilenko A.A., Wirth R., Bul'bak T.A., Luk'yanova L.I., Fedorova E.N., Reutsky V.N., Efimova E.S. Mineral and fluid inclusions in diamonds from the Urals placers, Russia: Evidence for solid molecular N₂ and hydrocarbons in fluid inclusions // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2019. 266. P. 197–219.
- [2] Tomilenko A.A. Bul'bak T.A., Logvinova A.M., Sonin V.M., Sobolev N.V. The compositional features of volatiles in diamonds from the placers in the northeastern part of the Siberian Platform by gas chromatography-mass spectrometry. *Dokl. Earth Sci.* 2018. 481 (2). P. 1004–1007.
- [3] Sobolev N.V., Sobolev A.V., Tomilenko A.A., Kuz'min D.V., Grakhanov S.A., Batanova V.G, Logvinova A.M., Bul'bak T.A., Kostrovitskii S.I., Yakovlev D.A., Fedorova E.N., Anastasenko G.F., Nikolenko E.I., Tolstov A.V., Reutskii V.N. Prospects of searching for diamondiferous kimberlites in the northeastern Siberian Platform // *Russian Geology and Geophysics* 59 (2018) 1385–1399.
- [4] Sobolev N.V., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Logvinova A.M. Composition of hydrocarbons in diamonds, garnet, and olivine from diamondiferous peridotites from the Udachnaya pipe in Yakutia, Russia // *Engineering*. 2019. 5. P. 471-478.
- [5] Sokol A.G., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Sokol I.A., Zaikin P.A., Sobolev N.V. Composition of Reduced Mantle Fluids: Evidence from Modeling Experiments and Fluid Inclusions in Natural Diamond // *Russian Geology and Geophysics*. 2020. V. 61. No 5-6. P. 810-825.

Применение сверхкритических условий при синтезе наноструктурированных оксидных материалов

Ведагин А.А.¹

*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
vedyagin@catalysis.ru*

Оксидные материалы широко применяются на практике в качестве гетерогенных катализаторов, носителей и адсорбентов. Необычно высокая адсорбционная и реакционная способность таких материалов проявляется при переходе от грубодисперсного к наноструктурированному состоянию и обуславливается развитой поверхностью и наличием большого числа координационно-ненасыщенных центров. Состав и сила поверхностных кислотно-основных центров во многом определяют каталитические свойства оксидных систем.

Экстремально высокими значениями удельной поверхности характеризуются аэрогели оксидов, которые могут быть получены с использованием золь-гель подходов, включающих стадию сушки в сверхкритических условиях. Следует отметить, что в случае двухкомпонентных систем, золь-гель методы синтеза имеют ряд дополнительных преимуществ по сравнению с традиционно используемыми пропиточными методами. Прежде всего, введение предшественника второго компонента на стадии формирования золя позволяет получать систему с его равномерным распределением в матрице основного оксида. На рисунке 1, в качестве примера, показан микроснимок просвечивающей электронной микроскопии, демонстрирующий равномерное распределение оксида ванадия в матрице оксида магния. Система $\text{VO}_x\text{-MgO}$ представляют интерес в качестве деструктивного сорбента для разложения галогенорганических соединений, а также в качестве катализатора для окислительного дегидрирования алканов [1, 2]. Расчетное содержание VO_x в данном образце составляло 15 мас.%. Варьирование концентрации вводимого компонента позволяет управлять размером формируемых частиц, что тоже является преимуществом рассматриваемого синтетического подхода.

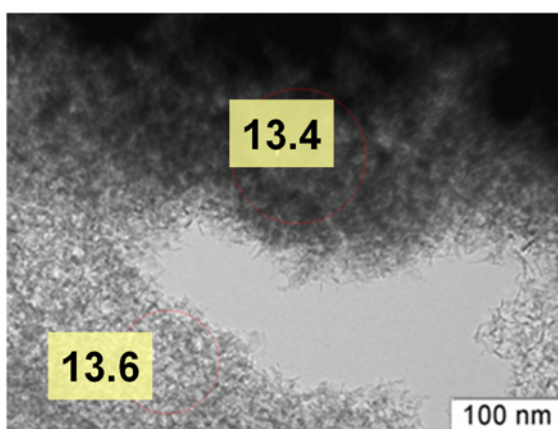


Рис. 1. Микроснимок ПЭМ для $\text{VO}_x\text{-MgO}$ системы, демонстрирующий равномерное распределение оксида ванадия в матрице оксида магния

В основе любого золь-гель процесса лежит формирование разупорядоченной, разветвленной сети, называемой гелем, из раствора предшественника через систему коллоидных частиц (золь). Для синтеза аэрогелей в качестве предшественников используют металлоорганические соединения, чаще всего алкоксиды. В качестве растворителя используются спирты или другие органические растворители. Использование сверхкритических условий для удаления растворителя на стадии сушки обеспечивает отсутствие поверхностного натяжения и сохранность пористой структуры геля при формировании гидроксида и оксида. Получаемые материалы характеризуются малым размером наночастиц, развитой поверхностью, низкой плотностью и большим количеством поверхностных дефектов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1)

Литература:

- [1] Ilyina E.V., Mishakov I.V., Vedyagin A.A., Cherepanova S.V., Nadeev A.N., Bedilo A.F., Klabunde K.J. // Microporous and Mesoporous Materials. 2012. Vol.160. P. 32-40.
- [2] Ilyina E.V., Mishakov I.V., Vedyagin A.A., Bedilo A.F. // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2013. Vol.68. P. 423-428.

Application of Supercritical Conditions for Synthesis of Nanostructured Oxide Materials

Vedyagin A.A.¹

1 – Borekov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia
vedyagin@catalysis.ru

Oxide materials are widely used in practice as heterogeneous catalysts, supports, and adsorbents. Unusually high adsorption properties and reactivity of such materials are revealed in the transition from a coarse to a nanostructured state and are stipulated by a developed surface and the presence of a large number of coordination-unsaturated sites. The composition and strength of surface acid-base sites largely determine the catalytic properties of oxide systems.

Extremely high specific surface values are typical for aerogels of oxides, which can be obtained using sol-gel approaches involving a drying step under supercritical conditions. It should be noted that in the case of two-component systems, sol-gel synthesis methods have a number of additional advantages over conventionally used impregnation methods. First of all, the introduction of the precursor of the second component at the sol forming step allows obtaining a system with its uniform distribution in the base oxide matrix. Figure 1 shows, as an example, an image obtained by transmission electron microscopy showing the uniform distribution of vanadium oxide in the magnesium oxide matrix. It should be noted that the $\text{VO}_x\text{-MgO}$ system is of interest as a destructive sorbent for the decomposition of halogen-substituted organic compounds and as a catalyst for oxidative dehydrogenation of alkanes [1, 2]. The calculated VO_x content of this sample was 15% by weight. Varying the concentration of the introduced component allows controlling the size of the formed particles, which is also an advantage of the synthetic approach under consideration.

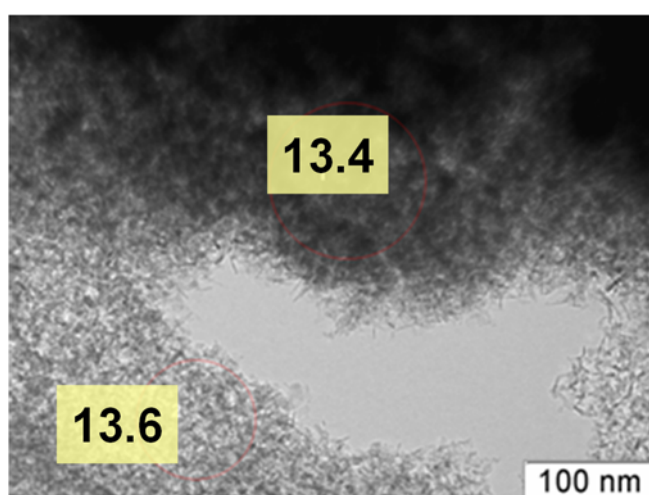


Fig. 1. TEM image of the $\text{VO}_x\text{-MgO}$ system demonstrating uniform distribution of vanadium oxide within magnesium oxide matrix

Any sol-gel process is based on the formation of a disordered, branched network, called a gel, from the precursor solution through a system of colloidal particles (sol). For the synthesis of aerogels, organometallic compounds, most often alkoxides, are used as precursors. Alcohols or other organic solvents are used as the solvent. The use of supercritical conditions for solvent removal at the drying step ensures the absence of surface tension and the preservation of the porous gel structure during the formation of hydroxide and oxide. Obtained materials are characterized by the small size of nanoparticles, developed surface, low density, and a large number of surface defects.

Acknowledgement. This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the governmental order for Boreskov Institute of Catalysis (project AAAA-A21-121011390054-1).

References:

- [1] Ilyina E.V., Mishakov I.V., Vedyagin A.A., Cherepanova S.V., Nadeev A.N., Bedilo A.F., Klabunde K.J. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012. Vol.160. P. 32-40.
- [2] Ilyina E.V., Mishakov I.V., Vedyagin A.A., Bedilo A.F. // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2013. Vol.68. P. 423-428.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

УД-1

Водные флюиды: параметры, свойства, реакционная способность

Синёв М.Ю.¹, Гордиенко Ю.А.¹, Васютин П.Р.^{1,2}, Лагунова Е.А.¹

1 – ФИЦ ХФ РАН, 119991, ул. Косыгина, 4, Москва, Россия

2 – МИРЭА, 119454, пр. Вернадского, 78, Москва, Россия

E-mail: mysinev@yandex.ru

Водные флюиды (ВФ) при высоких значениях параметров состояния (температура, плотность) привлекают всё возрастающий интерес как среды и химические агенты для использования в технологиях различного типа. Помимо общей для всех сверхкритических флюидных систем способности менять важнейшие с технологической точки зрения свойства при относительно небольших изменениях физических параметров, ВФ обладают рядом специфических особенностей, которые определяются наличием системы водородных связей (ВС) в них самих и возможностью образования новых ВС с различными веществами и материалами, находящимися в контакте с ВФ.

Представляется интересным и практически важным разделить эффекты, связанные с изменением физических свойств ВФ и их реакционной способности, особенно если речь идёт о переработке сложного многокомпонентного природного сырья, содержащего органические и неорганические составляющие, связанные между собой связями различных типов и способные вступать в разнообразные химические реакции.

В данной работе рассматриваются

- влияние параметров состояния на соотношение между энергиями теплового движения и межмолекулярного взаимодействия в ВФ;
- возможность разделения эффектов физической и химической природы при исследовании химических процессов в среде ВФ;
- сложности, возникающие при экспериментальном исследовании химических процессов в среде ВФ и развитие методов их исследования.

В качестве модельных рассматриваются процессы структурирования, фазообразования и химических превращений оксидов и гидроксидов кремния, алюминия и титана, а также щелочноземельных и редкоземельных элементов при варьировании температуры, плотности и состава флюидов, в среде которых проводится превращение. Показаны преимущества обработки в среде ВФ при направленном синтезе определенных фаз и соединений по сравнению с методами термического синтеза.

Намечены подходы к дальнейшим исследованиям особенностей водных флюидов: сочетание экспериментальных исследований с расчётами методами квантовой химии и молекулярной динамики.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, Грант № 18-29-06055.

Water fluids: parameters, properties, reactivity

Sinev M.Yu¹, Gordienko Yu.A.¹, Vasyutin P.R.^{1,2}, Lagunova E.A.¹

1 – FRC ChPh RAS, Moscow, Russia

2 – MIREA, Moscow, Russia

E-mail: mysinev@yandex.ru

Water fluids (WFs) at high values of state parameters (temperature, density) are attracting increasing interest as media and chemical agents for use in technologies of various types. In addition to the ability to change the properties that are most important from the technological point of view with relatively small changes in physical parameters, which is common for all supercritical fluid systems, WFs have a number of specific features, which are determined by the presence of a system of hydrogen bonds (HBs) in them and the possibility of forming new HBs with various substances and materials in contact with the WFs.

It is interesting and important to separate the effects associated with changes in the physical properties of WF and their chemical reactivity, especially when it comes to processing complex multicomponent natural raw materials containing organic and inorganic components, physically mixed or bound by interactions of various types and capable of entering into a variety of chemical reactions.

In this work we analyze

- the relationship between the energies of thermal motion and intermolecular interaction in the WFs depending on the values of the state parameters;
- the possibility of separating the effects of physical and chemical nature in chemical processes in the WF media;
- difficulties arising in the experimental study of chemical processes in the WF media and the development of methods for their investigation.

Structuring, phase formation and chemical transformations of oxides and hydroxides of silicon, aluminum and titanium, as well as alkaline earth and rare earth elements that proceed at varied temperature, density and composition of WF media are considered as model processes. The advantages of treatment in a WF medium for the directed synthesis of certain phases and compounds in comparison with the methods of thermal synthesis are demonstrated.

Approaches to further investigations of the WF characteristics are outlined, including a combination of experimental studies with calculations using the methods of quantum chemistry and molecular dynamics.

Acknowledgment: we are grateful for the financial support from the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 18-29-06055).

Получение биотоплива второго поколения с применением сверхкритических растворителей

Матвеева В.Г.^{1,2}, Степачёва А.А.¹, Дмитриева А.А.², Щипанская Е.О.², Сульман М.Г.¹,
Косивцов Ю.Ю.¹

1 – Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия

2 – Тверской государственный университет, Тверь, Россия

E-mail matveeva@science.tver.ru

Быстрое истощение ресурсов ископаемого топлива, а также большое количество выбросов парниковых газов делают все более актуальным поиск новых способов производства энергии и химических веществ [1]. Биомасса считается одним из наиболее перспективных источников для получения транспортных топлив и химических веществ, так как содержит множество соединений и характеризуется высоким содержанием энергии [2]. Несмотря на многочисленные способы переработки биомассы, они ограничены ее разнообразием и сложностью состава и структуры. Каталитическая гидроконверсия кислородсодержащих компонентов биомассы (т. е. гидродеоксигенирование) считается наиболее оптимальным способом получения биотоплива [3, 4]. Как правило, гидродеоксигенирование проводят в среде углеводородов C₁₀-C₁₄, используемых в качестве растворителя. Из-за высокой вязкости используемых растворителей, а также низкой растворимости водорода этот процесс требует жестких условий (температуры и давления).

Последние тенденции в деоксигенировании сосредоточены на проведении процесса с использованием безводородных подходов. Для этих методов используются сверхкритические растворители [5, 6]. В данной работе представлены данные по конверсии соединений биомассы (стеариновой кислоты, гваякола и анизола) в безводородной атмосфере в среде сверхкритического гексана и в комплексном (гексан:спирт) сверхкритическом растворителе в присутствии катализаторов на полимерной основе, синтезированных гидротермальным осаждением переходных металлов в полимерной матрице сверхсшитого полистирола.

В качестве модельных соединений использовались стеариновая кислота (99 %, ХимМедСервис, Россия), анизол (99 %, Acros Organics, Бельгия) и гваякол (99 %, Acros Organics, Бельгия). В качестве растворителей использовались н-гексан (х.ч., Реахим, Россия) и пропанол-2 (х.ч., Реахим, Россия). Сверхсшитый полистирол (СПС, MN270, Purolight Ltd., Великобритания) был выбран в качестве носителя для катализаторов из-за его высокой площадью поверхности, термической стабильности и химической инертности. Нитрат никеля (99 %, Реахим, Россия), нитрат кобальта (99 %, Реахим, Россия) использовались в качестве прекурсоров металлов при синтезе катализатора. Катализаторы с содержанием металла 5 мас. % синтезировали методом гидротермального осаждения по методике, описанной в работе [7].

Эксперименты по деоксигенированию проводились в шестиячеечном реакторе Parr Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument, США). В эксперименте 1 г модельного соединения растворяли в 30 мл растворителя. Смесь помещали в реакторную ячейку и добавляли 0,05 г катализатора. Реактор герметизировали и трижды продували азотом для удаления воздуха. Затем давление азота устанавливали равным 3,0 МПа, и реактор нагревали до 270 °С. После достижения температуры реакции давление повышалось до 6,8-8,5 МПа в зависимости от состава растворителя. Состав растворителя варьировали от 0 до 30 об. % пропана-2 в н-гексане. Жидкую фазу анализировали методом ГХМС с использованием газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония).

Было изучено влияние состава растворителя на деоксигенирование модельных соединений биомассы. Результаты экспериментов показали, что наличие 20 об. % пропанола-2 в растворителе приводит к самой высокой степени конверсии для всех изученных соединений. Когда содержание пропанола-2 было ниже 20 об.%, конверсия модельных соединений была ниже из-за низкого содержания Н-донора. Использование катализаторов, синтезированных гидротермальным осаждением, приводит к значительному увеличению скорости конверсии модельных соединений. Наибольшая скорость конверсии всех компонентов наблюдалась при использовании Ni-содержащих катализаторов. Катализаторы на основе Co показали более низкую скорость деоксигенирования из-за более низкой каталитической активности металла при удалении гетероатомов. Установлено, что 5%-Ni-СПС позволяет получать наибольший выход насыщенных и циклических углеводородов (главным образом гептадекана, циклогексана и метилциклогексана) при деоксигенировании стеариновой кислоты, анизола и гваякола соответственно. Кроме того, в присутствии этого катализатора образовывалось следовое количество спиртов (стеариловый спирт и циклогексанол) (до 0,5%).

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-79-10061, и РФФИ, проекты № 18-29-06004, 19-08-00318.

Литература:

- [1] Gallezot P. // Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41. P. 1538–1558.
- [2] Demirbas A. // Appl. Energy. 2011. Vol. 88. P. 17–28.
- [3] Lee C.R., Yoon J.S., Suh Y.-W. et al. // Catal. Commun. 2012. Vol. 17. P. 54–58.
- [4] Cheng S., Wei L., Julson J., Rabnawaz M. // Energy Convers. Manag. 2017. Vol. 150. P. 331–342.
- [5] Wahyudiono W., Sasaki M., Goto M. // J. Mater. Cycles Waste Manage. 2011. Vol. 13. P. 68–79.
- [6] Cui K., Yang L., Ma Z. et al. // Appl. Catal. B: Env. 2017. Vol. 2019. P. 592–602.
- [7] Stepacheva A.A., Markova M.E., Bykov A.V. et al. // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2018. Vol. 125. P. 213–226.

OR-2

Production of second generation biofuel using supercritical solvents

Matveeva V.G.^{1,2}, Stepacheva A.A.¹, Dmitrieva A.A.², Scipanskaya E.O.², Sulman M.G.¹,
Kosivtsov Yu.Yu.¹

1 – Tver State Technical University, Tver, Russia

2 – Tver State University, Tver, Russia

E-mail matveeva@science.tver.ru

The fast depletion of fossil fuel resources as well as the high value of green-house-gas emissions leads to the development of novel ways for the production of energy and chemicals [1]. Biomass is considered to be one of the most permissive sources for transportation fuels and chemicals as it contains a variety of compounds and is characterized by the high energy content [2]. In spite of numerous ways to process the biomass, they are limited by the variety and complexity of the biomass composition and structure. Catalytic hydroconversion of biomass oxygen-containing components (i.e. hydrodeoxygenation) is considered to be the most optimal way for biofuel production [3, 4]. Typically, hydrodeoxygenation is carried out in the medium of C10-C14 hydrocarbons used as a solvent. Due to the high viscosity of the solvents used as well as the low hydrogen solubility, the process requires harsh conditions (temperature and pressure) to be used. Typically, the hydrodeoxygenation is performed at a temperature of 300-400 °C and pressure of 1.0-2.0 MPa.

The recent tendencies in deoxygenation focus on the process conduction using hydrogen-free approaches. For these techniques, the supercritical fluids are used [5, 6]. In the current work, we describe the conversion of biomass compounds (stearic acid, guaiacol and anisole) in hydrogen-free atmosphere in the medium of supercritical hexane and in the complex (hexane:alcohol) supercritical solvent in the presence of polymer-supported catalysts synthesized by the hydrothermal deposition of transition metals in the polymeric matrix of hypercrosslinked polystyrene.

Stearic Acid (99 %, Chimmedservise, Russia), anisole (99 %, Acros Organics, Belgium) and guaiacol (99 %, Acros Organics, Belgium) were used as model compounds. n-Hexane (CG, Reachim, Russia) and propanol-2 (CG, Reachim, Russia) were used as solvents. Non-functionalized hypercrosslinked polystyrene (HPS, MN270, Purolight Ltd., UK) was chosen as catalyst support due to its high surface area, thermal stability and chemical inertness. Nickel nitrate (99 %, Reachim, Russia), and cobalt nitrate (99 %, Reachim, Russia) were used as metal precursors for catalyst synthesis. The catalysts with the metal content 5 wt. % were synthesized by the hydrothermal deposition according to the procedure described in [7].

Deoxygenation experiments were performed in a six-cell reactor Parr Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument, USA). In a typical experiment, 1 g of the model compound was dissolved in 30 mL of solvent. The mixture was put into the reactor cell and 0.05 g of the catalyst was added. The reactor was sealed and purged with nitrogen three times in order to remove air. Then the nitrogen pressure was set as 3.0 MPa, and the reactor was heated up to 270 °C. After the

reaching of the reaction temperature the pressure increased up to 6.8-8.5 MPa depending on the solvent composition. The solvent composition was varied from 0 to 30 vol. % of propane-2 in n-hexane. The liquid phase was analyzed by GCMS using gaseous chromatograph GC-2010 and mass-spectrometer GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Japan).

The influence of the solvent composition on the deoxygenation of the model compound was studied without the catalyst. The solvent composition was varied from 0 to 30 vol. % of propanol-2 in n-hexane. The results of the experiments showed that the presence of 20 vol. % of propanol-2 in the solvent results in the highest conversion rate for all studied compounds. When the propanol-2 content was lower than 20 vol. %, the model compound conversion was lower due to the low H-donor content. The use of the catalysts synthesized by hydrothermal deposition leads to a significant increase in the rate of model compounds conversion. The highest conversion rate for all components was observed while using Ni-containing catalysts. Co-based catalysts showed lower deoxygenation rate due to the lower catalytic activity of the metal in the heteroatom removal. 5%-Ni-HPS was found to allow the highest yield of saturated and cyclic hydrocarbons (mainly, heptadecane, cyclohexane and methylcyclohexane) to be formed during deoxygenation of stearic acid, anisole and guaiacol respectively. Moreover, trace amount of alcohols (stearyl alcohol and cyclohexanol) (up to 0.5 %) was formed in the presence of this catalyst.

Acknowledgments: The current work is financially supported by the Russian Science Foundation, grant № 19-79-10061, and the Russian Foundation for Basic Research, grants № 18-29-06004, 19-08-00318.

References:

- [1] Gallezot P. // Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41. P. 1538–1558.
- [2] Demirbas A. // Appl. Energy. 2011. Vol. 88. P. 17–28.
- [3] Lee C.R., Yoon J.S., Suh Y.-W. et al. // Catal. Commun. 2012. Vol. 17. P. 54–58.
- [4] Cheng S., Wei L., Julson J., Rabnawaz M. // Energy Convers. Manag. 2017. Vol. 150. P. 331–342.
- [5] Wahyudiono W., Sasaki M., Goto M. // J. Mater. Cycles Waste Manage. 2011. Vol. 13. P. 68–79.
- [6] Cui K., Yang L., Ma Z. et al. // Appl. Catal. B: Env. 2017. Vol. 2019. P. 592–602.
- [7] Stepacheva A.A., Markova M.E., Bykov A.V. et al. // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2018. Vol. 125. P. 213–226.

УД-3

Подход к исследованию процессов сорбции и набухания полимерной матрицы в скСО₂ на основе двумерной спектроскопии ЯМР

Ходов И.А. Киселев М.Г.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
E-mail iakh@isc-ras.ru*

За последние годы возрос интерес к исследованию физико-химических свойств полимеров в сверхкритических средах. Данное растущее внимание обусловлено тем, что сверхкритический диоксид углерода (скСО₂) является средой протекания химических процессов для целого ряда полимеров. При этом скСО₂ в сравнении с другими средами имеют несомненные преимущества, а именно относительно низкая стоимость и безопасность. Следует отметить, что сверхкритическая среда позволяет контролировать морфологические свойства полимеров, при этом, не загрязняя полимер дополнительными примесями. При помощи скСО₂ возможно формировать пористую структуру, которая является основой для умных материалов (адсорбентов, фильтров, мембран). Однако все эти применения невозможны без знаний физико-химических характеристик и понимания механизмов сорбции и набухания.

Спектроскопия ЯМР высокого давления является информативным инструментом для определения физико-химических характеристик [1]. Данные ЯМР релаксации, определяемые диффузионной подвижностью молекул СО₂, позволяют описывать процессы набухания и сорбции полимера. Однако использование спектроскопии ЯМР спин-эхо и насыщения-восстановления в анализе сигнала ¹³С ЯМР диоксида углерода приводит к некоторой усредненной качественной картине, из которой невозможно выделить процессы сорбции или набухания на количественном уровне. В этом плане весьма перспективной является двумерная спектроскопия ЯМР, которая позволяет обнаружить корреляции времен релаксации T₁-T₂. Данные корреляции несут в себе важную количественную информацию о различных участках диффузионной подвижности СО₂ в полимерной матрице. В докладе будут представлены особенности новых методологических приемов исследования процессов сорбции и набухания полимерной матрицы полиметилметакрилата (ПММА) в среде сверхкритического диоксида углерода методом ЯМР спектроскопии с обратным преобразованием Лапласа.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракты № 01201260481 и № 0120095082), Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 18-29-06008) и Совет по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-662.2021.1.3). Эксперимент по ЯМР-спектроскопии был проведен на уникальной научной установке (<http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/>) Г.А. Институт химии растворов им. Крестова Российской академии наук (ИХХ РАН) (Россия).

Литература:

[1] Khodov I. Dyshin A. Efimov S. Ivlev D. Kiselev M. // Journal of Molecular Liquids. 2020. Т.309. С. 113113.

OR-3

An approach to the study of the sorption and swelling processes of a polymer matrix in scCO₂ based on two-dimensional NMR spectroscopy

Khodov I.A., Kiselev M.G.

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia
E-mail iakh@isc-ras.ru*

Studies of physical-chemical properties of polymers in supercritical media have been attracting an increasing interest lately. This is due to the fact that supercritical carbon dioxide (scCO₂) serves as a medium for chemical reactions involving numerous polymers. Compared to other media, scCO₂ has certain advantages: safety and relatively low cost. Note that use of the supercritical medium allows controlling morphological properties of polymers, at the same time avoiding contamination. It is possible to form a porous structure using scCO₂, which is a basis for smart materials (adsorbents, filters, membranes). However, knowledge of physical-chemical characteristics and understanding of the sorption and swelling mechanism are necessary to use all these advantages in practice.

High-resolution NMR spectroscopy is a powerful instrument for determining physical-chemical characteristics [1]. NMR relaxation data, which are defined by the diffusive mobility of the CO₂ molecules, allow describing the processes of polymer swelling and sorption. However, use of the spin-echo and inversion-recovery NMR spectroscopy on the ¹³C nucleus of carbon dioxide gives an averaged qualitative pattern, which does not allow us to distinguish the sorption or swelling processes quantitatively. In this sense, two-dimensional NMR spectroscopy is a promising method which may show correlations of the relaxation times T_1 and T_2 . This correlation brings an important information on different ranges of the diffusive mobility of CO₂ in the polymer matrix. In our report we will present the peculiarities of new methodical approaches to the study of sorption and swelling processes in the polymethyl methacrylate (PMMA) matrix in supercritical carbon dioxide by means of NMR spectroscopy with inverse Laplace transform.

Acknowledgments: This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, Russia (contracts No. 01201260481 and No. 0120095082), by the Russian Foundation for Basic Research (MK., grant No. 18-29-06008) and Council for Grants of the President of the Russian Federation, Russia (IK, project MK-662.2021.1.3). The NMR spectroscopy experiment was performed using the molecular fluid spectroscopy facility (<http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/>) of G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (ISC RAS) (Russia).

Reference:

[1] Khodov I., Dyshin A., Efimov S., Ivlev D., Kiselev M. // Journal of Molecular Liquids. 2020. V.309. Art. 113113.

УД-4

ЭПР-спектроскопия спиновых зондов в системах scCO_2 -полимер

Громов О.И.¹, Попова А.А.¹, Минаев Н.В.², Голубева Е.Н.¹, Мельников М.Я.¹

¹Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и Фотоника» РАН, Троицк, Россия

e-mail: aalchm@gmail.com

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), чаще всего в рамках метода спинового зонда, широко применяется для изучения биологических и полимерных систем. В интересующую систему вводят так называемые спиновые зонды или спиновые метки. Такими спиновыми зондами могут быть, например, стабильные нитроксильные радикалы.

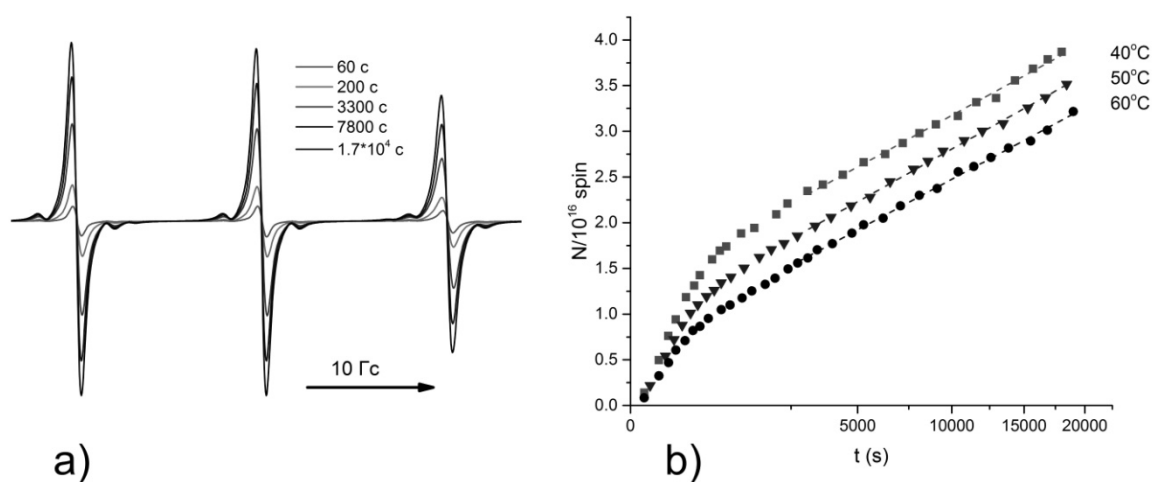


Рис.1 а) Спектр спинового зонда TEMPONE в поли-D,L-лактиде в sc-CO_2 при $T = 60^\circ\text{C}$, $P = 10$ МПа б) зависимость количества спинового зонда TEMPONE в образце поли-D,L-лактида от времени при $T = 60^\circ\text{C}$, 50°C , 40°C .

В представленной работе спектроскопия ЭПР *in situ* и метод спинового зонда были использованы для исследования закономерностей процессов пластификации и импрегнации полимеров в сверхкритическом CO_2 . В качестве модельных полимеров был выбран ряд отличающихся по температуре стеклования полимеров (поликарбонат, полиметилметакрилат и поли-D,L-лактид), рассмотрены механизмы массопереноса и определены коэффициенты трансляционной диффузии спиновых зондов в scCO_2 и в системах полимер - scCO_2 . Аналогичная методика была использована для полуколичественной оценки скорости импрегнации поли(N-изопропилакриламида) и его сополимеров с молочной кислотой.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты № 18-29-06059 и № 20-02-00712.

EPR spectroscopy of spin probes in scCO₂-polymer systems

O.I. Gromov¹, A. Popova¹, N.V. Minaev², E.N. Golubeva¹

¹ Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Leninskiye Gory 1-3, Moscow, Russia

² Institute of Photon Technologies, FSRC "Crystallography and Photonics", RAS, Moscow, Russia
e-mail: aalchm@gmail.com

Electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy, most often within the framework of the spin probe method, is widely used to study biological and polymer systems. Within this method so-called spin probes or spin labels are introduced in the system of interest. Such spin probes can be, for example, stable nitroxyl radicals, etc.

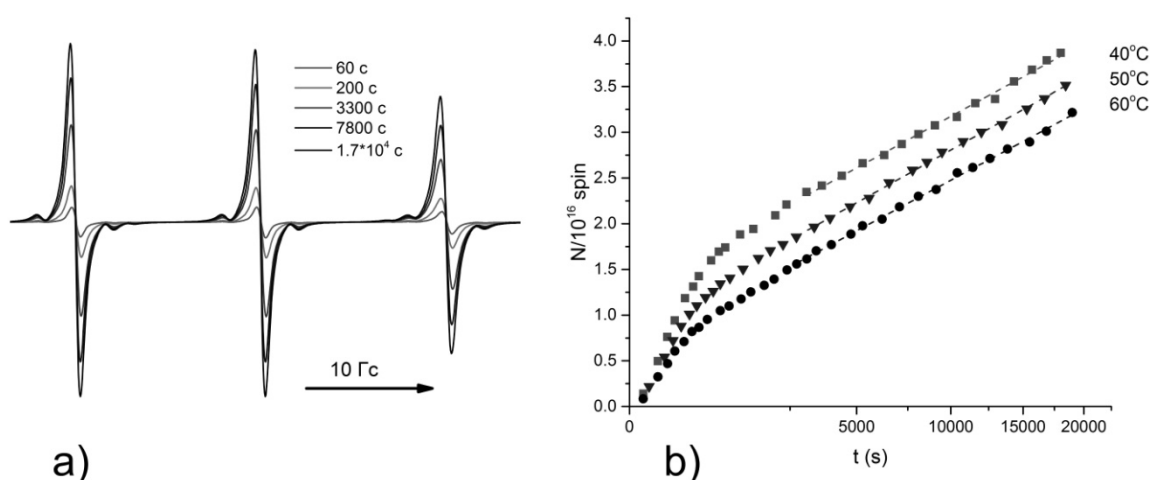


Fig. 1 a) Spectrum of TEMPONE spin probe in poly-D,L-lactide in sc-CO₂ at $T = 60^{\circ}\text{C}$, $P = 10\text{ MPa}$
b) dependence of the amount of TEMPONE spin probe in a poly-D,L-lactide sample on time at $T = 60^{\circ}\text{C}$, 50°C , 40°C .

In the presented work, *in situ* EPR spectroscopy and the spin probe method were applied for studying the patterns in plasticization and impregnation of polymer systems in supercritical CO₂. By the example of systems scCO₂ - polymer - spin probe, where a number of polymers differing in glass transition temperature (polycarbonate, polymethyl methacrylate and poly-D,L-lactide) were taken as model polymers, the mechanisms of mass transfer were considered, and the coefficients of translational diffusion of spin probes in scCO₂ and in systems polymer - scCO₂. The same technique was used to semi-quantitatively estimate the rate of impregnation of poly (N-isopropylacrylamide) and its copolymers with lactic acid.

Acknowledgement. This work was supported by the Russian Science Foundation, grants 18-29-06059 and 20-02-00712.

УД-5

Разработка новых методов микро- и наноструктурирования материалов и диагностики состояния вещества с использованием сверхкритических флюидов и лазерных технологий: аппаратура и возможности

Минаев Н.В.*, Епифанов Е.О.

*Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва,
Троицк, Россия*

**minaevn@gmail.com*

Удобным инструментом для формирования различных микро- и наноструктур, а также проведения широкого круга диагностики состояния и параметров вещества является лазер. С помощью лазерного излучения можно распределить энергию по заданному пространственно-временному сценарию, осуществить управляемую модификацию материала. При этом вещества, участвующие в таком процессе, могут кратковременно переходить в экстремальные состояния, приобретать значительные механические импульсы, участвовать в химических реакциях, а с помощью лазерного излучения и оптических методов диагностики возможно проводить характеризацию этих процессов с высоким пространственным и временным разрешением.

Сверхкритические флюиды (СКФ), а особенно сверхкритический диоксид углерода (scCO_2) в настоящее время широко используется не только в качестве среды для проведения химических реакций, но также и для проведения широкого круга физико-химических процессов. В отличие от обычных жидких сред для него характерно сочетание ряда специфических свойств, таких как высокая проницаемость, высокая растворимость, отсутствие поверхностного натяжения. При этом возможность изменять плотность среды в широких пределах позволит управлять физико-химическими процессами, индуцируемыми при лазерном воздействии на материалы и тем самым придавать им уникальные качества.

Сочетание СКФ и лазерных технологий может открыть принципиально новые возможности для обработки материалов на микро- и нано- уровнях, формирования структурированных нанокөмозитных материалов, а также при характеристике физико-химических процессов и самой среды сверхкритического флюида с помощью лазерного излучения. Однако, реализация таких подходов требует достаточно серьезного технического оснащения экспериментальным оборудованием, в частности, многооконными реакторами высокого давления со сложной конфигурацией.

В докладе будет представлен обзор экспериментальных работ, в частности, модульной системы оптических реакторов высокого давления, разработанных в Институте фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (ранее ОПЛТ ИПЛТ РАН), а также обзор полученных результатов и ведущихся исследований, проводимых с помощью оригинальной аппаратуры собственной разработки.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты № 18-29-06032 в части синтеза каталитических систем, 18-29-06056 в части лазерных и сверхкритических методов формирования и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части развития новых лазерных и сверхкритических технологий.

OR-5

Development of new methods for micro- and nanostructuring of materials and diagnostics of the state of matter using supercritical fluids and laser technologies: equipment and capabilities

*Minaev N.V. *, Epifanov E.O.*

*Institute of Photon Technologies Federal Research Center "Crystallography and Photonics" RAS,
Moscow, Troitsk, Russia
minaevn@gmail.com

A convenient tool for the formation of various micro- and nanostructures, as well as for a wide range of diagnostics of the state and parameters of a substance is a laser. With the help of laser radiation, it is possible to distribute energy according to a definite field-time task, to carry out controlled modification of the material. In this case, the substances participating in such a process can briefly pass into extreme states, acquire significant mechanical impulses, participate in chemical reactions, and using laser radiation and optical diagnostic methods, it is possible to characterize these processes with high spatial and temporal resolution.

Supercritical fluids (SCF), and especially supercritical carbon dioxide (scCO₂), are now widely used not only as a medium for carrying out chemical reactions, but also for carrying out a wide range of physicochemical processes. Unlike conventional liquid media, it is characterized by a combination of a number of specific properties, such as high permeability, high solubility, and lack of surface tension. At the same time, the ability to change the density of the medium within wide limits will make it possible to control physicochemical processes induced by laser action on materials and thereby impart unique qualities to them.

The combination of SCF and laser technologies can open up fundamentally new possibilities for processing materials at the micro and nano levels, for the formation of structured nanocomposite materials, as well as for characterizing physicochemical processes and the medium of a supercritical fluid itself using laser radiation. However, the implementation of such approaches requires rather serious technical equipment with experimental equipment, in particular, multi-window high-pressure reactors with a complex configuration.

The report will provide an overview of experimental developments, in particular, a modular system of high-pressure optical reactors, developed at the Institute of Photon Technologies of the Federal Research Center "Crystallography and Photonics" RAS (formerly BPLT IPLIT RAS), as well as an overview of the results obtained and ongoing research carried out using the original equipment of our own design.

Acknowledgments: The work was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research, projects No. 18-29-06032 in terms of the synthesis of catalytic systems, 18-29-06056 in terms of laser and supercritical methods of formation and the Ministry of Science and Higher Education in the framework of the work on the State task of the Federal Research Center "Crystallography and Photonic" RAS in terms of the development of new laser and supercritical technologies.

Особенности тонкой настройки структурных свойств однослойных углеродных нанотрубок в ходе их получения методом аэрозольного CVD

Красников Д.В.¹, Хабушев Э.М.^{1,2}, Шайхулова А.Р., Яковлев В.Я.¹, Заремба О.Т.¹, Гольдт А.Е.¹,
Насибулин А.Г.^{1,2}

1 – Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

2 – Университет Аальто, Эспоо, Финляндия

d.krasnikov@skoltech.ru

Однослойные углеродные нанотрубки являются классом материалов с широким диапазоном характеристик, зависящих в первую очередь от структуры индивидуальных нанотрубок, морфологии их вторичных образований, доли примесей и т.д. Привлекательные свойства идеализированных нанотрубок позволяют рассматривать их в качестве перспективного компонента изделий следующего поколения для различных областей человеческой жизнедеятельности: оптоэлектроника, энергетика, конструкционные материалы и т.п. При этом для каждого конкретного приложения необходимы нанотрубки с заданным для данного случая набором свойств. Более того, широкий спектр возможностей для постобработки в том числе с использованием сверхкритических флюидов открывает значительные перспективы для развития науки и техники.

Значительный интерес научного сообщества к углеродным нанотрубкам привел к созданию различных подходов по их синтезу: лазерная абляция, электродуговое испарение, различные модификации метода химического осаждения из газовой фазы (CVD). Так, аэрозольный синтез, являющийся вариацией химического осаждения из газовой фазы на поверхности катализатора в реакторе с движущимся слоем, выгодно отличается возможностью непрерывного получения индивидуальных углеродных нанотрубок, что открывает перспективы создания изделий с заранее заданной морфологией вторичных образований нанотрубок, а также получению тонких, прозрачных и гибких пленок. Однако, отсутствие однозначной модели, описывающей механизм роста нанотрубок, осложняет определение количественной связи между условиями синтеза и параметрами ОУНТ, и, как следствие, препятствует точному контролю их свойств. В самом деле, несмотря на то, что основные особенности роста ОУНТ уже изучены, многопараметричность процессов, происходящих в ходе синтеза, а именно: активации катализатора, роста и терминации нанотрубок, происходящих в газовой фазе, препятствует применению классических методов для регулирования синтеза и актуализирует разработку новых подходов.

Машинное обучение зарекомендовало в качестве эффективного инструмента для решения сложных многопараметрических задач. В данной работе мы также описываем применение численных моделей машинного обучения для обработки экспериментальных данных, полученных с использованием аэрозольного метода каталитического синтеза ОУНТ, основанного на термическом разложении ферроцена (предшественник катализатора) и

образования углерода на поверхности наночастиц железного катализатора, формирующихся в газовой фазе. Нами продемонстрирован синтез ОУНТ с предсказываемыми свойствами, а именно: выход, диаметр и дефектность, с точностью до 4%. Для этого мы разработали предсказательную модель на основе искусственной нейронной сети и обучили ее на предварительно обработанных данных, состоящих из условий эксперимента (температура и состав газовой смеси), подстраивая гиперпараметры модели для достижения ее наилучшего качества [1]. Для демонстрации превосходства численных методов над традиционной оптимизацией синтеза методом проб и ошибок мы также решили задачу регрессии с целью уточнить условия синтеза для оптимизации свойства пленок ОУНТ в качестве прозрачного и проводящего материала. Такой подход позволил нам производить тонкие пленки ОУНТ (прозрачные электроды) с эквивалентным поверхностным сопротивлением (при 90% пропускания на длине волны 550 нм) 39 Ом/квадрат – что является одним из самых низких значений в области, достигнутых до сих пор [2]. Собранный набор данных, подкрепленный экспериментальным доказательством концепции, лег в основу более тонкой оптимизации других характеристик ОУНТ, управляемым алгоритмами машинного обучения. Разработанные методы и подходы могут быть использованы и в других областях химической технологии.

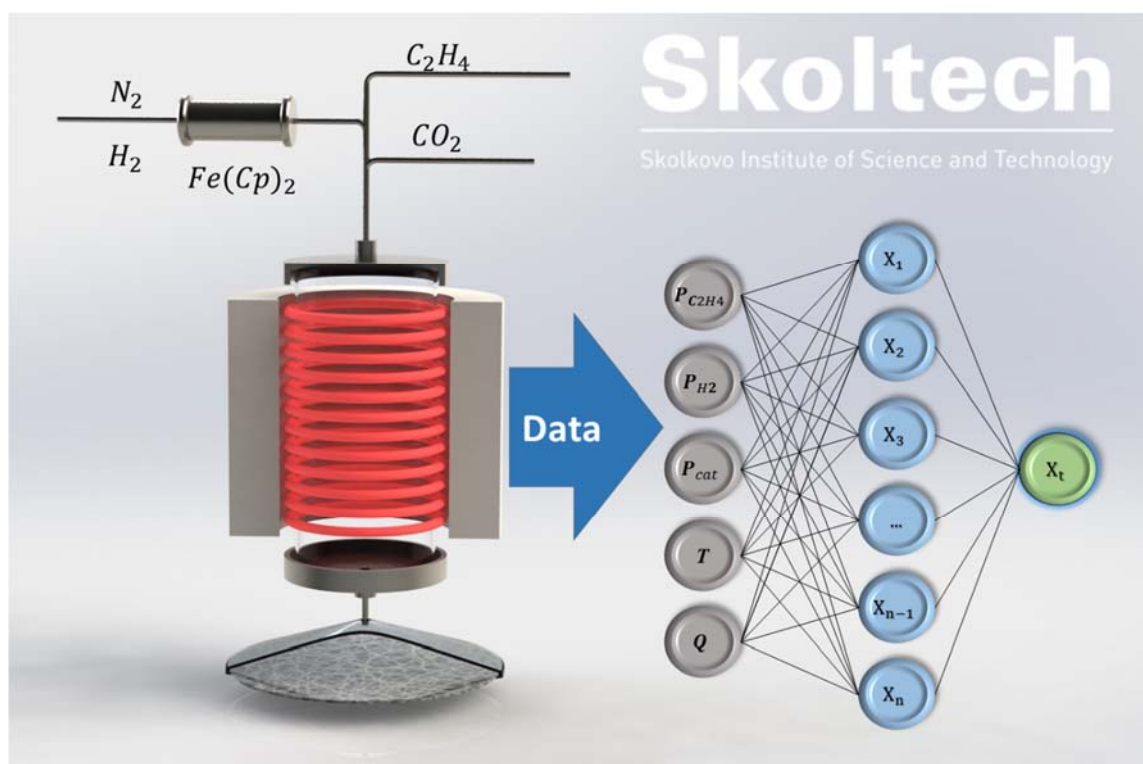


Рис. 1. Схема оптимизации свойств ОУНТ.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 20-73-10256.

Литература:

- [1] V.Y. Iakovlev, D. V. Krasnikov, E.M. Khabushev, J. V. Kolodiaznaia, A.G. Nasibulin, Artificial neural network for predictive synthesis of single-walled carbon nanotubes by aerosol CVD method, Carbon N. Y. 153 (2019) 100–103
- [2] E.M. Khabushev, D. V. Krasnikov, O. T. Zaremba, A. P. Tsapenko, A. E. Goldt, A. G. Nasibulin, Machine Learning for Tailoring Optoelectronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Films, J. Phys. Chem. Lett. 10 (2019) 6962–6966.

OR-6

Fine tuning of single-layer carbon nanotubes during their synthesis by aerosol CVD

Dmitry V. Krasnikov¹, Eldar M. Khabushev^{1,2}, Alisa R. Shaikhulova¹, Vsevolod Ya. Yakovlev¹,

Orysia T. Zaremba¹, Anastasia E. Goldt¹, Albert G. Nasibulin^{1,2}

1 – Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia

2 – Aalto University, Espoo, Finland

d.krasnikov@skoltech.ru

Single-walled carbon nanotubes is a class of materials with a wide range of characteristics that depend primarily on the structure of individual nanotubes, the morphology of secondary agglomerates, the fraction of impurities, *etc.* The attractive properties of idealized nanotubes allow us to consider them as a promising component of next-generation products for various fields of human activity: optoelectronics, energy, structural materials, *etc.* At the same time, for each specific application, nanotubes with a given set of properties are required. Moreover, a wide range of possibilities for post-processing, including the use of supercritical fluids, opens up significant prospects for the development of science and technology.

The considerable interest of the scientific community in carbon nanotubes has led to the creation of various approaches to their synthesis: laser ablation, arc discharge, and various modifications of the chemical gas deposition (CVD) method. Thus, aerosol synthesis, which is a variation of catalytic chemical vapor deposition in floating bed reactor, is favourably distinguished by the possibility of continuous production of individual carbon nanotubes, which opens up prospects for creating products with a predetermined morphology of secondary nanotube formations, as well as for obtaining thin, transparent and flexible films. However, the lack of an unambiguous model describing the growth mechanism of nanotubes complicates the determination of the quantitative relationship between the synthesis conditions and the parameters of SWCNTs, and, as a result, prevents accurate control of their properties. Despite all the advantages and advances already achieved in the field, the production of nanotubes with precisely tuned and even defined properties on an industrial scale is still challenging. The main factor inhibiting the progress is usually attributed to the complexity of mechanisms for the nanotube nucleation, growth, and termination burdened by the lack of the general model, providing a quantitative relationship between the synthesis conditions and SWCNT parameters. Though the main aspects of the SWCNT growth are deduced, the multiparametric nature of the chemical processes associated with the inconsistency of the results among reactors worldwide inhibits the progress towards the precise control over nanotube properties and actualizes the development of novel approaches to govern synthesis process.

Machine learning has proven to be an effective tool for solving complex multiparameter problems. In this work, we combine the problem with another vastly developing field which shows its best with multiparametric complex tasks – Machine Learning (ML). We report the utilization of ML numerical models for processing of experimental data, obtained using a single aerosol CVD

reactor, based on thermal decomposition of ferrocene and the carbon transformation reaction on the surface of iron catalyst. We demonstrate the prediction of the reactor output (yield, diameter, and quality of producing carbon nanotubes) with an accuracy of as low as 4%, using temperature and gas mixture compound as input parameters. We developed a predictive model based on an artificial neural network (ANN) and trained it on a pre-processed experimental data adjusting hyperparameters for the best performance [1]. For optimization of reactor operation and further development of approach employed, we also solve regression tasks and refine synthesis conditions to enhance the performance of SWCNT films as a transparent and conductive material. The strategy employed allowed us to fabricate films with equivalent sheet resistance (at 90 % transmittance) of $39 \Omega/\square$ – one of the lowest values achieved so far [2]. Collected dataset accompanied by proof-of-the-concept experiments formed a basis for fine optimization of reactor performance, governed by ML algorithm. The developed methods and approaches can be used in other areas of chemical technology.

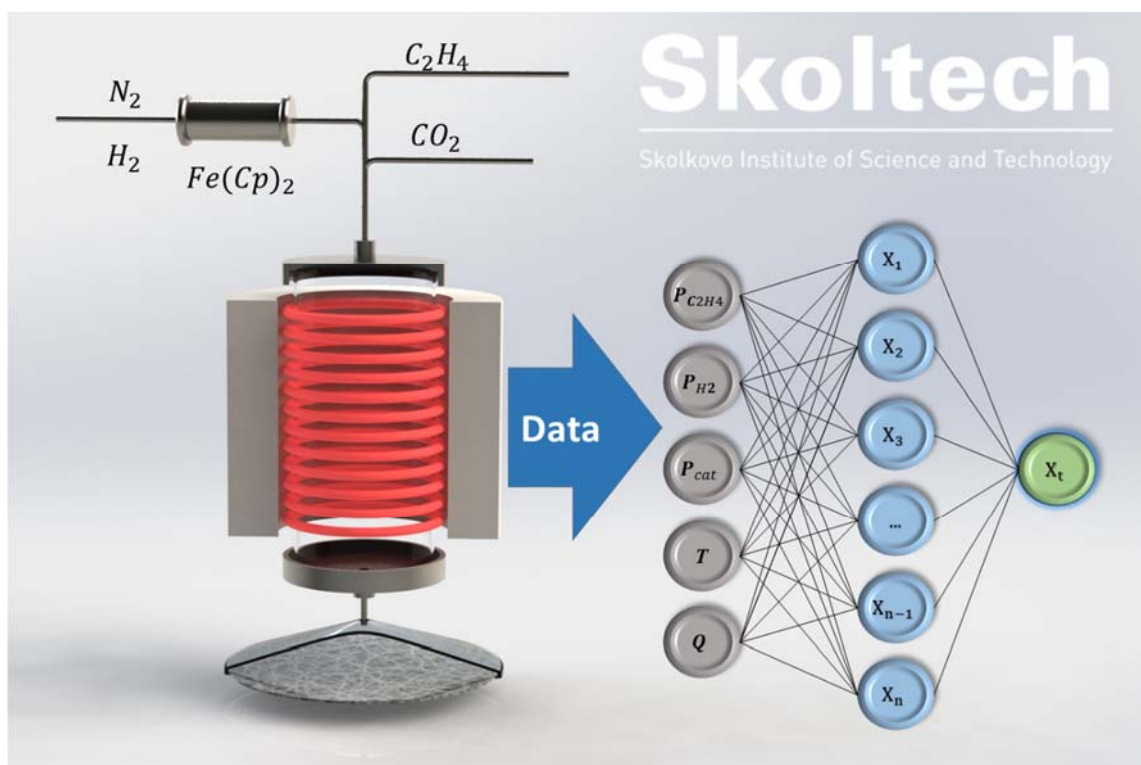


Fig. 1 ANN implementation to nanotube production.

Acknowledgement. This work was supported by the Russian Science Foundation, grant 20-73-10256.

References:

- [1] V.Y. Iakovlev, D. V. Krasnikov, E.M. Khabushev, J. V. Kolodiaznaia, A.G. Nasibulin, Artificial neural network for predictive synthesis of single-walled carbon nanotubes by aerosol CVD method, Carbon N. Y. 153 (2019) 100–103
- [2] E.M. Khabushev, D. V. Krasnikov, O. T. Zaremba, A. P. Tsapenko, A. E. Goldt, A. G. Nasibulin, Machine Learning for Tailoring Optoelectronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Films, J. Phys. Chem. Lett. 10 (2019) 6962–6966.

ПУТИ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СРЕД

Паренаго О.П.

Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия

parenago@ips.ac.ru

Проблема получения активных, селективных и стабильных гетерогенных катализаторов практически для всех процессов нефтехимии, нефтепереработки и для реакций тонкого органического синтеза и по-прежнему продолжает оставаться чрезвычайно актуальной, несмотря на крупные успехи последних лет в развитии синтетических методов, основанных на представлениях и подходах нанохимии и нанотехнологии. Дальнейший прогресс в совершенствовании путей синтеза активных каталитических систем может быть связан с использованием сверхкритических сред, в частности, сверхкритического диоксида углерода (СК- CO_2). Применение этого флюида вместо традиционных органических растворителей в ходе синтеза катализаторов во многом решает экологические проблемы. Помимо этого, среда СК- CO_2 может обеспечить значительное улучшение основных характеристик гетерогенных контактов, в частности, образование более мелко дисперсных и однородных по составу и размерам наночастиц, увеличение их стабильности за счет ограничения процессов агломерации и, возможно, повышение устойчивости по отношению к каталитическим ядам.

В докладе рассмотрены два метода получения нанесенных металлсодержащих катализаторов с использованием сверхкритического диоксида углерода. В первом из них в этой среде проводят импрегнацию носителей соединениями металлов, выступающих в качестве прекурсоров. После удаления СК- CO_2 проводят их восстановление либо термически, либо водородом или другими агентами. Общая схема синтеза приведена на рисунке.

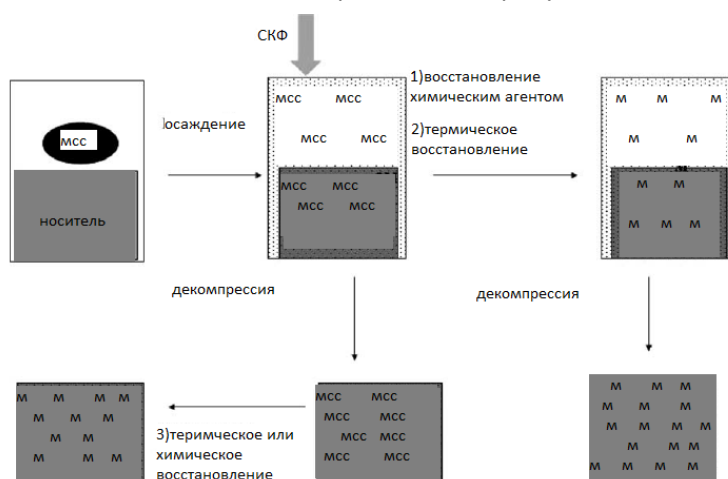


Рисунок. Применение СК- CO_2 как растворителя при получении нанесенных частиц металлов; МСС – металлсодержащее соединение, М - металл

Использование сверхкритических сред для получения нанесенных металлических наночастиц этим методом было рассмотрено в обзорах [1,2], в том числе применительно к

каталитическим реакциям. Опубликовано и целый ряд оригинальных исследований, где в качестве носителей металлических частиц используют оксиды алюминия или кремния, на которые в СК-СО₂ наносят соединения благородных металлов и затем восстанавливают водородом, например [3,4]. В докладе приведены также результаты синтеза наноразмерных гетерогенных катализаторов гидрирования непредельных углеводородов, полученных импрегнацией полимерных носителей соединениями металлов платиновой группы в среде СК-СО₂ с последующим восстановлением водородом. Полимерными матрицами служили дендримеры сшитых полииминов и сверхсшитый полистирол. В качестве соединений металлов использовали органические соли родия и палладия. В результате восстановления этих соединений водородом получали высокоактивные катализаторы гидрирования олефинов, диенов и алкинов [5, 6].

Второй метод синтеза основан на лазерной абляции массивных металлов в присутствии твердых носителей в среде СК-СО₂. Первый обзор по синтезу нанесенных металлов этим методом для использования полученных композитов в электронике, медицине, фотонике опубликован в 2016 г. [7]. В докладе рассмотрены новые результаты по катализу реакции гидрирования под влиянием композита Pd/Al₂O₃, синтезированного в среде СК-СО₂ методом лазерной абляции [8,9].

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-06032

Литература:

- [1] Zhang Y., Erkey C. Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids, a review // J. Supercrit. Fluids. 2006. V. 38. P. 252–267.
- [2] Campelo J.M., Luna D., Luque R., Marinas J.M., Romero A.A. // ChemSusChem. 2009. V. 2. P. 18–45.
- [3] J.W. Deal, Le P., Corey C.B., More K., West C.W. // J. Supercrit. Fluids. 2017. V. 119. P. 113–121.
- [4] Matsuyama K., Tanaka S., Kato T., Okuyama T., Muto H., Miyamoto R., Bai H. // J. Supercrit. Fluids. 2017. V. 130. P. 140–146.
- [5] Parenago O.P., Timashev P.S., Karakhanov E.A., Maximov A.L., Lazhko A.E., Zolotukhina A.V., Bagratashvili V.N. // J. Supercrit. Fluids. V. 140 (2018) 387-393
- [6] Лажко А.Э., Брагина Г.О., Любимов С.Е., Даванков В.А., Стахеев А.Ю., Паренаго О.П. // СКФ. Теория и практика. 2019. Т. 14. № 4. С. 63-71
- [7] Stauss, S.; Urabe, K.; Muneoka, H.; Terashima, K. // In Applications of Laser Ablation—Thin Film Deposition, Nanomaterial Synthesis and Surface Modification; Yang, D., Ed.; InTech: Croatia, 2016; p. 221
- [8] Epiphanov E.O., Shubnyi A.G., Minayev N.V., Rybaltovskii A.O., Uusupov V.I., Parenago O.P. // Sverhkriticheskie Flyuidy. Teor. i Prakt. 2019. V. 14. P. 64–70
- [9] Parenago O., Rybaltovsky A., Epifanov E., Shubnyi A., Bragina G., Lazhko A., Khmelenin D., Yusupov V., Minaev N. // Molecules. 2020. V. 25. P. 5807-5819

OR-7

SYNTHESIS PATHWAYS OF CATALYSTS WITH THE USE OF SUPERCRITICAL FLUIDS

Parenago O.P.

Institute of Petrochemical Synthesis of RAS, Moscow, Russia

parenago@ips.ac.ru

The problem of obtaining active, selective and stable heterogeneous catalysts for almost all processes of petrochemistry, oil refining and for reactions of fine organic synthesis is still extremely relevant, despite the major successes of recent years in the development of synthetic methods based on the concepts and approaches of nanochemistry and nanotechnology. Further progress in improving the ways of synthesis of active catalytic systems can be associated with the use of supercritical media, in particular, supercritical carbon dioxide (SC-CO₂). The application of this fluid instead of traditional organic solvents during the synthesis of catalysts largely solves environmental problems. In addition, the SC-CO₂ medium can provide a significant improvement in the main characteristics of heterogeneous contacts, in particular, the formation of more finely dispersed and homogeneous nanoparticles in composition and size, an increase in their stability by limiting agglomeration processes, and, possibly, an increase in resistance to catalytic poisons.

The report considers two methods for obtaining deposited metal-containing catalysts using supercritical carbon dioxide. In the first of them, carriers are impregnated with metal compounds acting as precursors in this medium. After the removal of SC-CO₂, their recovery is carried out either thermally, or with hydrogen or other agents. The general scheme of the synthesis is shown in the figure.

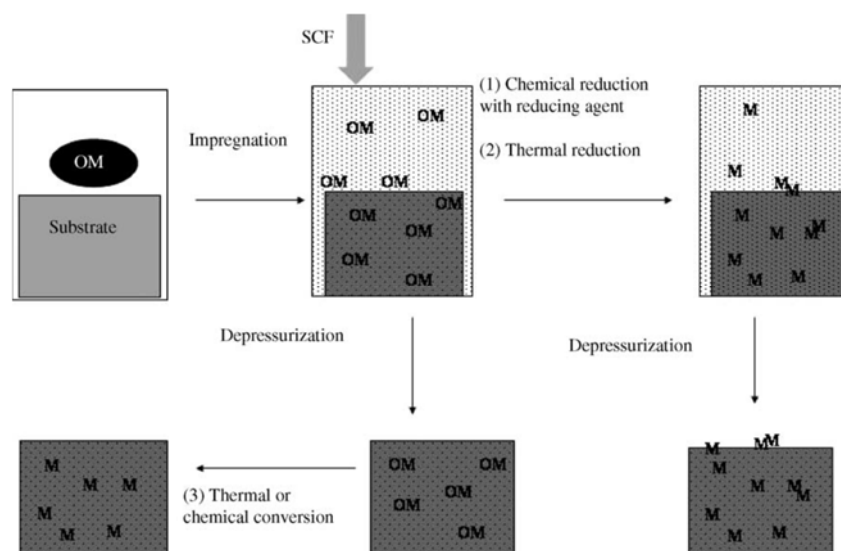


Figure. The scheme of using SCF as processing solvent to synthesize supported nanoparticles via deposition or impregnation; OM – metal containing compound; M – metallic particle

The use of supercritical media for the production of deposited metal nanoparticles by this method was considered in reviews [1,2], including in relation to catalytic reactions. A number of original studies have also been published, where aluminum or silicon oxides are used as carriers of metal particles, on which noble metal compounds are deposited in SC-CO₂ and then reduced with hydrogen, for example [3,4]. The report also presents the results of the synthesis of nanoscale heterogeneous catalysts for the hydrogenation of unsaturated hydrocarbons obtained by impregnation of polymer carriers with platinum group metal compounds in the SC-CO₂ medium, followed by hydrogen reduction. Organic salts of rhodium and palladium were used as metal compounds. As a result of the reduction of these compounds with hydrogen, highly active catalysts for the hydrogenation of olefins, dienes, and alkynes were obtained [5, 6].

The second method of synthesis is based on laser ablation of massive metals in the presence of solid carriers in the SC-CO₂ medium. The first review of the synthesis of deposited metals by this method for the use of the resulting composites in electronics, medicine, and photonics was published in 2016 [7]. The report considers new results on the catalysis of the hydrogenation reaction under the influence of the Pd/Al₂O₃ composite synthesized in the SC-CO₂ medium by laser ablation [8,9].

Acknowledgements: The work was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research, project No. 18-29-06032

References

- [1] Zhang Y., Erkey C. Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids, a review // *J. Supercrit. Fluids*. 2006. V. 38. P. 252–267.
- [2] Campelo J.M., Luna D., Luque R., Marinas J.M., Romero A.A. // *ChemSusChem*. 2009. V. 2. P. 18–45.
- [3] J.W. Deal, Le P., Corey C.B., More K., West C.W. // *J. Supercrit. Fluids*. 2017. V. 119. P. 113–121.
- [4] Matsuyama K., Tanaka S., Kato T., Okuyama T., Muto H., Miyamoto R., Bai H. // *J. Supercrit. Fluids*. 2017. V. 130. P. 140–146.
- [5] Parenago O.P., Timashev P.S., Karakhanov E.A., Maximov A.L., Lazhko A.E., Zolotukhina A.V., Bagratashvili V.N. // *J. Supercrit. Fluids*. V. 140 (2018) 387-393
- [6] Lazhko A.E., Bragina G.O., Lyubimov S.E., Davankov V.A., Stakheev A.Yu., Parenago O.P. *Sverhkriticheskie Flyuidy. Teor. i Prakt.* 2019. V. 14. P.63-71
- [7] Stauss, S.; Urabe, K.; Muneoka, H.; Terashima, K. // *In Applications of Laser Ablation—Thin Film Deposition, Nanomaterial Synthesis and Surface Modification*; Yang, D., Ed.; InTech: Croatia, 2016; p. 221
- [8] Epifanov E.O., Shubnyi A.G., Minayev N.V., Rybaltovskii A.O., Uusupov V.I., Parenago O.P. // *Sverhkriticheskie Flyuidy. Teor. i Prakt.* 2019. V. 14. P. 64–70
- [9] Parenago O., Rybaltovsky A., Epifanov E., Shubnyi A., Bragina G., Lazhko A., Khmelenin D., Yusupov V., Minaev N. // *Molecules*. 2020. V. 25. P. 5807-5819

Структура бифункциональных катализаторов, синтезированных с использованием субкритической воды

Маркова М.Е.¹, Сульман М.Г.¹, Степачёва А.А.¹, Матвеева В.Г.^{1,2}, Косивцов Ю.Ю.¹

1 – Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия

2 – Тверской государственный университет, Тверь, Россия

E-mail sulman@online.tver.ru

Разработка и синтез новых высокоэффективных катализаторов для различных процессов является одной из приоритетных задач химической технологии. Катализаторы играют важную роль в химических реакциях. Активным компонентом многих катализаторов являются нанесенные металлы, такие как никель, платина, или хром. Так как каталитическую активность проявляет только доступная поверхность металла, необходимо ее максимизировать. Как правило, для этого необходимо синтезировать небольшие кристаллиты металла размером 1 - 10 нм, нанесенные на термически стабильные, высокопористые носители. Способ синтеза нанесенных катализаторов существенно влияет на их активность, селективность и срок службы [1].

Общими критериями для высокоэффективного катализатора являются узкое распределение частиц по размерам и их высокая дисперсность на носителе. Согласно этим критериям, разработано несколько методов синтеза помимо самого старого, наиболее распространенного метода пропитки. Среди них выделяют осаждение, восстановительное осаждение и коллоидный синтез. 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]. Первый механизм заключается в быстрой декомпрессии анти-растворителя. Второй механизм сверх/субкритического осаждения включает взаимодействие между прекурсором металла и растворителем посредством гидролиза или восстановления [3]. Данный метод интересен с точки зрения получения высокодисперсных наночастиц с уникальными физико-химическими свойствами. Сверх/субкритическое осаждение может конкурировать с классической пропиткой с точки зрения эффективности, быстроты, и экологичности. Использование сверх- и субкритических условий синтеза осажденных катализаторов показывает, что, несмотря на достижение критической области, полученные каталитические системы характеризуются высокой кристалличностью, наноразмерностью и равномерным распределением активной фазы [4].

Выбор носителя также играет большую роль. Высокая пористость, наличие кислотных центров Льюиса или Бренстеда, химическая инертность, термическая стабильность и прочность к истиранию – это одни из основных требований, предъявляемых к носителям для гетерогенных катализаторов. При использовании метода сверх/субкритического осаждения,

изменения в структуре и составе носителя также оказывают влияние на активность конечного катализатора.

В данной работе проведено исследование структуры и состава бифункциональных катализаторов, синтезированных в среде субкритической воды. В качестве носителей использовались следующие материалы: сверхсшитый полистирол нефункционализированный и содержащий третичные аминогруппы; сверхсшитый полистирол, модифицированный оксидом кремния; шунгит; коммерческий цеолит H-ZSM-5. Синтезированные катализаторы были изучены с помощью методов низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, хемосорбции аммиака. Каталитическая активность была протестирована в процессах деоксигенирования стеариновой кислоты и анизола.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-19-00386, РФФИ, проекты № 18-29-06004, 19-08-00318.

Литература:

- [1] Nalwa H. S. Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials // Academic Press: United States. 2001. Vol. 1. 2911 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] Hayashi H., Nakuta Y. // Materials. 2010. Vol. 3. Is. 7. P. 3794-3817.

Structure of bifunctional catalysts synthesized in subcritical water

Markova M.E.¹, Sulman M.G.¹, Stepacheva A.A.¹, Matveeva V.G.^{1,2}, Kosivtsov Yu.Yu.¹

1 – Tver State Technical University, Tver, Russia

2 – Tver State University, Tver, Russia

E-mail sulman@online.tver.ru

The development and synthesis of new high-performance catalysts for various processes is one of the priorities of chemical technology. Catalysts play an important role in chemical reactions. The active component of many catalysts is deposited metal, such as nickel, platinum, or chromium. As only the available metal surface exhibits catalytic activity, its minimization is a target task. It is necessary to synthesize small metal crystallites with a size of 1-10 nm, deposited on thermally stable, highly porous supports. The method of synthesis of deposited catalysts significantly affects its activity, selectivity and service life [1].

The general criteria for a high-performance catalyst are a narrow particle size distribution and their high dispersion on the support. According to these criteria, several synthesis methods have been developed in addition to the oldest, most common impregnation method. Among them, precipitation, reduction precipitation, and colloidal synthesis are distinguished. In recent years, there has been increasing interest in the use of supercritical and subcritical fluids for the synthesis of deposited nanoparticles.

The formation of metallic particles in supercritical and subcritical fluids is classified as physico-chemical precipitation [2]. The first mechanism is the rapid decompression of the anti-solvent. The second mechanism of super/subcritical deposition involves the interaction between the metal precursor and the solvent through hydrolysis or reduction [3]. This method is interesting from the point of view of obtaining highly dispersed nanoparticles with unique physical and chemical properties. Super/subcritical deposition can compete with classical impregnation in terms of efficiency, speed, and environmental friendliness. The use of super- and subcritical conditions for the synthesis of precipitated catalysts shows that, despite reaching the critical region, the obtained catalytic systems are characterized by high crystallinity, nanoscale size, and uniform distribution of the active phase [4].

The choice of the support also plays a big role. High porosity, the presence of Lewis or Brønsted acid sites, chemical inertia, thermal stability, and abrasion resistance are among the main requirements for supports for heterogeneous catalysts. When using the super/subcritical deposition method, changes in the structure and composition of the support also affect the activity of the final catalyst.

In this paper, we study the structure and composition of bifunctional catalysts synthesized in subcritical water. The following materials were used as supports: hypercrosslinked polystyrene, non-functional and containing tertiary amino groups; hypercrosslinked polystyrene, modified with silicon oxide; shungite; commercial zeolite H-ZSM-5. The synthesized catalysts were studied using

the methods of low-temperature nitrogen adsorption, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and ammonia chemisorption. The catalytic activity was tested in the deoxygenation processes of stearic acid and anisole.

Acknowledgments: The current work is financially supported by the Russian Science Foundation, grant 20-19-00386, and the Russian Foundation for Basic Research, grants № 18-29-06004, 19-08-00318.

References:

- [1] Nalwa H. S. Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials // Academic Press: United States. 2001. Vol. 1. 2911 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] Hayashi H., Hakuta Y. // Materials. 2010. Vol. 3. Is. 7. P. 3794-3817.

УД-9

Сверхкритический диоксид углерода – среда для получения гетерогенных катализаторов с уникальными характеристиками

Нестеров Н.С.¹, Шалыгин А.С.¹, Филиппов А.А.¹, Мартыанов О.Н.¹

1 – *Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия*
nesterov@catalysis.ru

Разработка новых экологически чистых каталитических процессов является важной и актуальной задачей, которая включает в себя как синтез катализаторов с требуемыми характеристиками, так и сами химические превращения. Состав, структура и морфология катализаторов позволяют контролировать селективность, условия реакции, экономическую целесообразность и экологичность целевого процесса. Однако традиционные методы синтеза катализаторов часто имеют некоторые экологические недостатки, поскольку большинство из них приводят к образованию сточных вод и выбросам вредных оксидов азота.

Одним из перспективных путей, соответствующих принципам зеленой химии при синтезе катализаторов, является применение сверхкритических (СК) флюидных технологий [1-3]. Хорошо известно, что СК CO₂ является привлекательной средой для различных физико-химических процессов благодаря своей доступности, низкой цене, инертности, нетоксичности, безопасности, легкости утилизации и низким критическим параметрам (T_c=303,9 К, P_c=7,38 МПа). Одним из перспективных и экологически чистых способов синтеза катализаторов является осаждение предшественников активной фазы в СК диоксиде углерода (СК CO₂), который играет роль антирастворителя. Сверхкритический CO₂ обладает быстрой диффузией и, как следствие, приводит к высокому пересыщению, что позволяет получать хорошо перемешанные системы, имеющие аморфную структуру. Эти системы могут иметь множество дефектов, обеспечивающих высокую каталитическую активность [4].

Ранее нами был предложен подход к синтезу Ni-Cu-содержащих катализаторов путем осаждения в СК CO₂ [5,6]. Разработанный метод был использован для синтеза катализаторов гидродеоксигенирования анизола — модельного соединения биотоплива [7]. В данной работе мы предлагаем перспективный метод синтеза высоконаполненных Ni- и Au-содержащих катализаторов, основанный на совместном осаждении предшественников активной фазы и золь различных оксидов (SiO₂, TiO₂ и др.) в СК CO₂.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-06022.

Литература:

- [1] Nuzhdin A. L. и др. // RSC Adv. 2016. Т. 6. № 67. С. 62501–62507.
- [2] Vedyagin A. A., Mishakov I. V., Ilyina E. V. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2021. Т. 97. № 1. С. 117–125.
- [3] Shalygin A. S. и др. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2017. Т. 84. № 3. С. 446–452.
- [4] Kondrat S. A. и др. // Nature. 2016. Т. 531. № 7592. С. 83–87.
- [5] Nesterov N. S. и др. // J. Supercrit. Fluids. 2016. Т. 112. С. 119–127.
- [6] Nesterov N. S., Pakharukova V. P., Martyanov O. N. // J. Supercrit. Fluids. 2017. Т. 130. С. 133–139.
- [7] Nesterov N. S. и др. // Catal. Today. 2020 <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.09.006>.

OR-9

Supercritical carbon dioxide-a medium for producing heterogeneous catalysts with unique characteristics

N.S. Nesterov¹, A.S. Shalygin¹, A.A. Philippov¹, O.N. Martyanov¹

1 - Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation
nesterov@catalysis.ru

The development of new environmentally friendly catalytic processes is an important and urgent task, which includes both the synthesis of catalysts with the required characteristics, and the chemical transformations themselves. The composition, structure, and morphology of the catalysts make it possible to control the selectivity, reaction conditions, economic viability and environmental friendliness of the target process. However, traditional methods of catalyst synthesis often have some environmental disadvantages, since most of them lead to the formation of waste water and emissions of harmful nitrogen oxides.

One of the promising ways that correspond to the principles of green chemistry in the synthesis of catalysts is the use of supercritical (SC) fluid technologies [1–3]. It is well known that SC CO₂ is an attractive medium for various physical and chemical processes due to its availability, low price, inertia, non-toxicity, safety, ease of disposal and low critical parameters (T_c=303.9 K, P_c=7.38 MPa). One of the promising and environmentally friendly methods for the synthesis of catalysts is the precipitation of active phase precursors in SC carbon dioxide (SC CO₂), which plays the role of an anti-solvent. Supercritical CO₂ has a fast diffusion and, as a result, leads to high supersaturation, which makes it possible to obtain well-mixed systems with an amorphous structure. These systems can have many defects that provide high catalytic activity [4].

Previously, we proposed an approach to the synthesis of Ni-Cu-containing catalysts by precipitation of CO₂ in SC [5,6]. The developed method was used for the synthesis of catalysts for the hydrodeoxygenation of anisole, a model compound of biofuels [7]. In this paper, we propose a promising method for the synthesis of highly filled Ni-and Au-containing catalysts, based on co-precipitation of active phase precursors and sols of various oxides (SiO₂, TiO₂, etc.) in SC CO₂.

Acknowledgement. This work was supported by the Russian Science Foundation, grant 18-29-06022.

References:

- [1] A.L. Nuzhdin, A.S. Shalygin, E.A. Artiukha, A.M. Chibiryaev, G.A. Bukhtiyarova, O.N. Martyanov, RSC Adv. 6 (2016) 62501.
- [2] A.A. Vedyagin, I. V. Mishakov, E. V. Ilyina, J. Sol-Gel Sci. Technol. 97 (2021) 117.
- [3] A.S. Shalygin, A.L. Nuzhdin, G.A. Bukhtiyarova, O.N. Martyanov, J. Sol-Gel Sci. Technol. 84 (2017) 446.
- [4] S.A. Kondrat, P.J. Smith, P.P. Wells, P.A. Chater, J.H. Carter, D.J. Morgan, E.M. Fiordaliso, J.B. Wagner, T.E. Davies, L. Lu, J.K. Bartley, S.H. Taylor, M.S. Spencer, C.J. Kiely, G.J. Kelly, C.W. Park, M.J. Rosseinsky, G.J. Hutchings, Nature. 531 (2016) 83.
- [5] N.S. Nesterov, V.P. Paharukova, V.A. Yakovlev, O.N. Martyanov, J. Supercrit. Fluids. 112 (2016) 119.
- [6] N.S. Nesterov, V.P. Pakharukova, O.N. Martyanov, J. Supercrit. Fluids. 130 (2017) 133.
- [7] N.S. Nesterov, A.A. Smirnov, V.P. Pakharukova, V.A. Yakovlev, O.N. Martyanov, Catal. Today. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.09.006>.

Катализаторы углекислотной конверсии метана: синтез в сверхкритических спиртах и исследование каталитической активности

Симонов М.Н.^{1,2*}, Арапова М.В.¹, Беспалко Ю.Н.¹, Валеев К.Р.¹,
Смаль Е.А.¹, Федорова В.Е.¹, Садыков В.А.^{1,2}

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский Государственный университет, Новосибирск, Россия

** smike@catalysis.ru*

Углекислотная конверсия метана (УКМ) является перспективным способом утилизации двух парниковых газов (CO_2 и CH_4), а также модельной реакцией трансформации биотоплив. Катализаторы на основе никеля широко исследуются, поскольку для них достигается высокая активность при невысокой стоимости. Основным недостатком таких катализаторов является образование углерода на их поверхности с последующей дезактивацией из-за блокировки активных центров. Одним из способов решения этой проблемы является использование оксидов с высокой подвижностью кислорода в качестве носителей, которые должны способствовать газификации предшественников кокса. Количество кислорода, которое может выделяться в восстановительных условиях и поглощаться при окислении, называется емкостью по кислороду (oxygen storage capacity, OSC). Оксид церия широко изучен в литературе, и его способность обратимо накапливать кислород может быть улучшена путем введения различных катионов. В случаях, когда размер катионов допирующей примеси (Zr, Ti,) меньше, чем размер катиона церия, это приводит к образованию более длинных или более коротких связей М-О и, следовательно, к изменению параметра решётки оксида, и, следовательно, к большей подвижности кислорода. Образование твердого раствора оксида Ce-Zr улучшает его термическую стабильность и активность по сравнению с CeO_2 . Несмотря на то, что катионы Zr^{4+} не могут быть восстановлены с помощью CO или H_2 , хорошо известно, что восстанавливаемость Ce^{4+} и, следовательно, OSC повышается в твердом растворе $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$. Это означает, что восстановление Ce^{4+} в твердом растворе происходит значительно легче, чем в чистом CeO_2 , и слабосвязанный кислород отвечает за более высокую величину OSC в смешанных оксидах.

В нашей работе были синтезированы смешанные оксиды церия и циркония, допированные Nb и Ti, приготовлены Ni-содержащие катализаторы на основе синтезированных оксидов, проведены характеристика физико-химическими методами и испытания в реакции УКМ. Было выбрано базовое соотношение $[\text{Ce}] / [\text{Zr}] = 3/1$, поскольку было доказано, что катализаторы данного состава являются наиболее стабильными среди других катализаторов на основе оксидов церия-циркония в паровой конверсии метана [1]. Для сравнения способов получения оксидные носители были приготовлены двумя способами, а именно традиционным цитратным методом и путем непрерывного сольвотермического синтеза в сверхкритических спиртах в проточном режиме [2,3].

Полученные образцы, в том числе допированные Nb и Ti, представляют собой смешанные оксиды церия-циркония с кубической структурой флюорита. Небольшие количества примесей оксида циркония ZrO₂ наблюдаются для образцов, приготовленных цитратным способом и допированных Ti. Образцы, полученные методом сверхкритического синтеза, являются однофазными с равномерным пространственным распределением катионов. Данные рентгеновской дифракции, комбинационного рассеяния света и спектроскопии диффузного отражения свидетельствуют об увеличении количества кислородных вакансий в структуре флюорита при допировании катионами Nb и Ti. Катализатор на основе оксида церия-циркония, допированного одновременно титаном и ниобием, приготовленный в сверхкритических средах, является наиболее активным и стабильным из исследованных. Удельная каталитическая активность (таблица 1) увеличивается более чем в два раза после введения Nb и Ti, что может быть связано с увеличением подвижности кислорода оксидного носителя и изменением силы взаимодействия металл-носитель. Такой подход к созданию катализаторов является перспективным для получения катализаторов конверсии различных топлив с заданными характеристиками.

Таблица 1. Кинетические параметры реакции УKM в присутствии катализаторов, синтезированных в сверхкритических средах.

Образец	N _{Ni} , моль г ⁻¹ _{кат}	k _{эфф} , с ⁻¹	W ₀ , M ⁻¹ с ⁻¹	TOF, с ⁻¹
Ni-CeZr-sc	7.09 10 ⁻⁵	45.67	0.299	3.7
Ni-CeTiZr-sc	4.98 10 ⁻⁵	38.36	0.245	7.6
Ni-CeNbZr-sc	3.37 10 ⁻⁵	26.46	0.166	8.2
Ni-CeTiNbZr-sc	3.39 10 ⁻⁵	63.74	0.407	9.0

Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 18-73-10167.

Литература:

- [1] Laosiripojana N.; Assabumrungrat S. Methane steam reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalyst: Influences of Ce-ZrO₂ support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics // Appl. Catal. A Gen. 2005. V. 290. P. 200–211.
- [2] Simonov M., Bepalko Y., Smal E., Valeev K., Fedorova V., Krieger T., Sadykov V. Nickel-Containing Ceria-Zirconia Doped with Ti and Nb. Effect of Support Composition and Preparation Method on Catalytic Activity in Methane Dry Reforming // Nanomaterials. 2020. V. 10. N 7. P. 1281:1-19. DOI:10.3390/nano10071281.
- [3] Bepalko Y., Smal E., Simonov M., Valeev K., Fedorova V., Krieger T., Cherepanova S., Ishchenko A., Rogov V., Sadykov V. Novel Ni/Ce(Ti)ZrO₂ Catalysts for Methane Dry Reforming Prepared in Supercritical Alcohol Media // Energies. 2020. V. 13. N 13. P. 3365:1-24. DOI:10.3390/en13133365

OR-10

Catalysts for dry reforming of methane: synthesis in supercritical alcohols and study of catalytic activity

Simonov M.N.^{1,2*}, Arapova M.V.¹, Bespalko Yu.N.^{1*}, Valeev K.R.¹, Smal E.A.¹, Fedorova V.E.¹,
Sadykov V.A.^{1,2}

1 – Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia

2 – Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

* smike@catalysis.ru

Dry reforming of methane (DRM) is a prospective way to transform two greenhouse gases (CO₂ and CH₄) as well as a model reaction for biofuel transformations. Ni-based catalysts have been widely investigated because of their good compromise between high activity and low price. The main weakness of such catalysts is the carbon formation on their surface followed by deactivation due to blocking of active centers. A way to solve this problem is to use oxides with a high oxygen mobility as carriers that should facilitate gasification of coke precursors. The amount of oxygen that can be released under reducing conditions and restored under oxidizing conditions is called the oxygen storage capacity (OSC). Ceria is extensively studied in the literature, and its oxygen storage capacity can be increased through the insertion of various cations. In cases when the size of the dopant cations (Zr, Ti,) is smaller than that of cerium, this leads to the formation of longer or shorter M-O bonds, and, hence, to a greater oxygen mobility. The formation of Ce-Zr oxide solid solution improved its thermal stability and activity as compared with CeO₂. Even though Zr⁴⁺ cations cannot be reduced by CO or H₂, it is well known that reducibility of Ce⁴⁺ and, thus, OSC is enhanced in the Ce_{1-x}Zr_xO₂ solid solution. This means that in the solid solution Ce⁴⁺ can be reduced much more easily compared to pure CeO₂. Thus, the weakly bound oxygen was determined to be responsible for a higher OSC in the mixed oxides.

In our work, ceria-zirconia mixed oxides doped with Nb and Ti were synthesized, Ni-based catalysts were prepared and characterized by physical-chemical methods and tested in dry reforming of methane reaction (DRM). The basic ratio of [Ce]/[Zr] = 3/1 was chosen since it was proved to be the most stable among other ceria-zirconia-based catalysts in steam reforming of methane [1]. In order to compare the preparation method, oxide supports were prepared in two ways, namely by the traditional citrate method and by continuous solvothermal flow synthesis in supercritical alcohols [2,3].

Mixed ceria-zirconia oxides, including those doped by Nb and Ti, are comprised of cubic fluorite phase. Small amounts of impurities of zirconium oxide ZrO₂ are observed for samples prepared by the citrate route and doped by Ti. Samples prepared by supercritical synthesis consist of single-phase fluorite with uniform spatial distribution of cations. XRD, Raman and UV-Vis DR spectroscopy data suggest increasing amount of oxygen vacancies in the fluorite structure with Nb and Ti incorporation. The catalyst based on ceria-zirconia co-doped with titanium and niobium

prepared in supercritical media is the most active and stable of those studied. Specific catalytic activity (Table 1) is increased more than two-fold after Nb and Ti incorporation, which may be due to an increase in the oxygen mobility of the oxide support and a change in the metal-support interaction strength. Such an approach of the catalysts design is promising for preparation catalysts with desired properties for various fuel conversions.

Table 1. Kinetic parameters of DRM reaction in the presence of catalysts synthesized in the supercritical media.

Sample	N_{Ni} , mol g ⁻¹ _{cat}	k_{eff} , s ⁻¹	W_0 , M ⁻¹ s ⁻¹	TOF, s ⁻¹
Ni-CeZr-sc	$7.09 \cdot 10^{-5}$	45.67	0.299	3.7
Ni-CeTiZr-sc	$4.98 \cdot 10^{-5}$	38.36	0.245	7.6
Ni-CeNbZr-sc	$3.37 \cdot 10^{-5}$	26.46	0.166	8.2
Ni-CeTiNbZr-sc	$3.39 \cdot 10^{-5}$	63.74	0.407	9.0

Acknowledgements:

This work was supported by the Russian science foundation (project 18-73-10167).

References:

- [1] Laosiripojana N.; Assabumrungrat S. Methane steam reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalyst: Influences of Ce-ZrO₂ support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics // *Appl. Catal. A Gen.* 2005. V. 290. P. 200–211.
- [2] Simonov M., Bepalko Y., Smal E., Valeev K., Fedorova V., Krieger T., Sadykov V. Nickel-Containing Ceria-Zirconia Doped with Ti and Nb. Effect of Support Composition and Preparation Method on Catalytic Activity in Methane Dry Reforming // *Nanomaterials.* 2020. V. 10. N 7. P. 1281:1-19. DOI:10.3390/nano10071281.
- [3] Bepalko Y., Smal E., Simonov M., Valeev K., Fedorova V., Krieger T., Cherepanova S., Ishchenko A., Rogov V., Sadykov V. Novel Ni/Ce(Ti)ZrO₂ Catalysts for Methane Dry Reforming Prepared in Supercritical Alcohol Media // *Energies.* 2020. V. 13. N 13. P. 3365:1-24. DOI:10.3390/en13133365

УД-11

Восстановительные превращения анизола в суб- и сверхкритическом 2-PrOH в присутствии высоконаполненных никелевых катализаторов

Филиппов А.А.¹, Нестеров Н.С.¹, Мартьянов О.Н.¹
1 – *Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
philippov@catalysis.ru

Изменение климата, истощение ископаемых ресурсов, а также многочисленные экологические проблемы послужили причиной развития идей зеленой энергетики. В этой парадигме биомасса рассматривается как основной возобновляемый источник различных органических соединений, в т.ч. топлива. Однако, превращение веществ растительного происхождения в полезные продукты связано с целым рядом трудностей, в силу их сравнительной инертности, а также высокого содержания кислорода [1]. Например, лигнин, являющийся одним из основных компонентов лигноцеллюлозы, может содержать до 45% кислорода, большая часть которого химически связана с ароматическими кольцами [2]. Таким образом, гидродеароматизация и гидродезоксигенация рассматриваются как ключевые стадии переработки биомассы, а в качестве модельных соединений широко используются производные фенола, в частности, анизол [1].

Обычно восстановительные превращения биомассы протекают при 200-400 °С и высоком давлении газообразного водорода [3]. Известная взрывоопасность и коррозионная активность H₂, а также тот факт, что большая часть водорода производится из ископаемого сырья [4] подталкивает ученых со всего мира искать новые способы для гидродезоксигенирования и гидродеароматизации биомассы. В качестве одного из наиболее перспективных вариантов рассматриваются реакции переноса водорода (РПВ), позволяющие отказаться от использования H₂ в пользу спиртов, муравьиной кислоты или других простых молекул.

В нашем докладе будут представлены результаты восстановительных превращений анизола в присутствии суб- и сверхкритического 2-PrOH, донорная активность которого была многократно показана в наших предыдущих работах [5-8]. В роли катализаторов выступали нанесенные никелевые системы, приготовленные методом осаждения в среде сверхкритического CO₂ (ск-CO₂). К особенностям таких катализаторов относится то, что высокое содержание активного компонента (до 70%) может достигаться практически без ущерба для его дисперсности [9,10]. Кроме того, в отличие от классических способов приготовления, осаждение в ск-CO₂ не приводит к образованию большого количества вредных для окружающей среды водных стоков. Полученные результаты демонстрируют высокий потенциал высоконаполненных никелевых катализаторов в безводородной гидродеароматизации и гидродезоксигенации производных фенола.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-06022).

Литература:

- [1] Ambursa M.M., Juan J.C., Yahaya Y., Taufiq-Yap Y.H., Lin Y.C., Lee H.V. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021. V. 138. P. 110667.
- [2] Sannigrahi P., Pu Y., Ragauskas A. // *Curr. Opin. Environ. Sustain.* 2010. V. 2. P. 383–393.
- [3] Jin W., Pastor-Pérez L., Villora-Picó J.J., Sepúlveda-Escribano A., Gu S., Reina T.R. // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. V. 7. P. 16041–16049.
- [4] Ewan B.C.R., Allen R.W.K. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2005. V. 30. P. 809–819.
- [5] Chibiryayev A.M., Kozhevnikov I.V., Martyanov O.N. // *Catal. Today.* 2019. V. 329. P. 177–186.
- [6] Chibiryayev A.M., Kozhevnikov I. V., Shalygin A.S., Martyanov O.N. // *Energy Fuels.* 2018. V. 32. P. 2117–2127.
- [7] Philippov A.A., Chibiryayev A.M., Prosvirin I.P., Martyanov O.N. // *Appl. Catal. A Gen.* 2020. V. 605. P. 117788.
- [8] Philippov A.A., Chibiryayev A.M., Martyanov O.N. // *J. Supercrit. Fluids.* 2019. V. 145. P. 162–168.
- [9] Nesterov N.S., Smirnov A.A., Pakharukova V.P., Yakovlev V.A., Martyanov O.N. // *Catal. Today.* 2020. in press.
- [10] Nesterov N.S., Paharukova V.P., Yakovlev V.A., Martyanov O.N. // *J. Supercrit. Fluids.* 2016. V. 112. P. 119–127.

OR-11

Reductive transformations of anisole under sub- and supercritical 2-PrOH with high-loaded nickel catalysts

Philippov A.A.¹, Nesterov N.S.¹, Martyanov O.N.¹

*1 – Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia
philippov@catalysis.ru*

Climate change, fossil resources depletion, as well as numerous environmental problems have led to the development of green energy principles. In this paradigm, biomass is considered as the main renewable source of various organic compounds including fuel. However, the biomass transformation into useful products is the quite complicated process due to comparative inertness, as well as their high oxygen content of biomass [1]. For example, lignin, which is one of the main components of lignocellulose, can contain up to 45% oxygen, mostly chemically bounded to aromatic rings [2]. Thus, hydrodearomatization and hydrodeoxygenation are considered as key processes in biomass processing. Phenol and its derivatives, in particular, anisole, are widely used as model compounds [1].

Usually, the reductive transformations of biomass proceed at 200-400 ° C and high pressure of gaseous hydrogen [3]. The known explosiveness and corrosiveness of H₂, as well as the fact that most of the hydrogen is produced from fossil raw materials [4] prompts scientists from all over the world to look for new methods for hydrodeoxygenation and hydrodearomatization of biomass. Hydrogen transfer reactions (HTR) are considered as one of the most promising options, which make it possible to replace H₂ by alcohols, formic acid, or other simple molecules.

In our presentation, we have investigated the reductive transformations of anisole in the presence of sub- and supercritical 2-PrOH, the donor activity of which was shown in our previous works many times [5-8]. Supported on oxides nickel prepared by deposition from supercritical CO₂ (sc-CO₂) were used as catalysts. The important advantage of these catalysts is that a high content of the active component (up to 100%) can be achieved without affecting its dispersion [9, 10]. In addition, unlike the conventional preparation methods, the precipitation from sc-CO₂ does not lead to the formation of a large amount of waste harmful to the environment, for example, nitrates. The results obtained demonstrate the high potential of high-loaded nickel catalysts in H₂-free hydrodearomatization and hydrodeoxygenation of phenol derivatives.

Acknowledgement. This work was supported by the Russian Foundation for Basic research, grant 18-29-06022.

References:

- [1] Ambursa M.M., Juan J.C., Yahaya Y., Taufiq-Yap Y.H., Lin Y.C., Lee H.V. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021. V. 138. P. 110667.
- [2] Sannigrahi P., Pu Y., Ragauskas A. // *Curr. Opin. Environ. Sustain.* 2010. V. 2. P. 383–393.
- [3] Jin W., Pastor-Pérez L., Villora-Picó J.J., Sepúlveda-Escribano A., Gu S., Reina T.R. // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. V. 7. P. 16041–16049.
- [4] Ewan B.C.R., Allen R.W.K. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2005. V. 30. P. 809–819.
- [5] Chibiryayev A.M., Kozhevnikov I.V., Martyanov O.N. // *Catal. Today.* 2019. V. 329. P. 177–186.
- [6] Chibiryayev A.M., Kozhevnikov I. V., Shalygin A.S., Martyanov O.N. // *Energy Fuels.* 2018. V. 32. P. 2117–2127.
- [7] Philippov A.A., Chibiryayev A.M., Prosvirin I.P., Martyanov O.N. // *Appl. Catal. A Gen.* 2020. V. 605. P. 117788.
- [8] Philippov A.A., Chibiryayev A.M., Martyanov O.N. // *J. Supercrit. Fluids.* 2019. V. 145. P. 162–168.
- [9] Nesterov N.S., Smirnov A.A., Pakharukova V.P., Yakovlev V.A., Martyanov O.N. // *Catal. Today.* 2020. in press.
- [10] Nesterov N.S., Paharukova V.P., Yakovlev V.A., Martyanov O.N. // *J. Supercrit. Fluids.* 2016. V. 112. P. 119–127.

УД-12

Катализаторы на основе кобальтата самария, полученные с использованием метода сверхкритического антисольвентного осаждения

А. М. Воробей¹, А.В. Гавриков¹, Е. В. Белова^{1,4}, Локтев А.С. ¹⁻³, Мухин И.Е. ³, А.Б. Илюхин¹, Н. Н. Ефимов¹, Дедов А.Г.¹⁻³, О.О.Паренаго^{1,4}

1 – *Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

2 – *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

3 - *Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Россия*

4 - *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

vorobei@supercritical.ru

В настоящее время развитие эффективных и экспрессных методов получения орторомбического кобальтата самария SmCoO_3 является актуальной задачей, что связано с возможностью использования материалов на его основе в качестве эффективных катализаторов CO_2 -риформинга метана в синтез-газ, действующего компонента газовых сенсоров, протонообменных мембранных топливных элементов и т.д. Наряду с традиционным твердофазным (керамическим) методом синтеза SmCoO_3 , одним из наиболее перспективных методов является термолиз индивидуальных гетерометаллических комплексов. При этом особенно актуальным становится получение частиц различной морфологии с узким распределением по размеру таких гетерометаллических комплексов.

Одним из широко развивающихся методов получения микрочастиц с контролируемым узким распределением по размеру является сверхкритическое антисольвентное осаждение (SAS). В данной работе этот метод применен для микронизации гетерометаллического комплекса $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Sm}(\text{NO}_3)_5] \cdot x\text{MeCN}$ (I, рис. 1а) – прекурсора SmCoO_3 . Исследовано влияние основных параметров процесса SAS, таких как концентрация I в исходном растворе, растворитель микронизации и т.д. на морфологию и размер осаждаемых частиц I. На рис. 1б приведено изображение частиц I, полученных методом SAS. Проведено сравнение образцов SmCoO_3 , полученных из комплекса I, обработанных методом SAS и без предварительной обработки. Показано, что обработка I методом SAS позволяет получать частицы SmCoO_3 с более узким распределением по размеру и меньшего размера, а также более высокой макроскопической пористости, по сравнению с образцами, полученными без дополнительной обработки (рис. 1в).

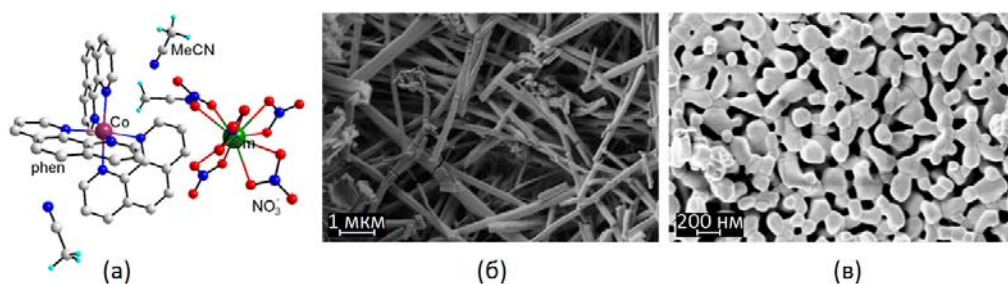


Рис. 1. Молекулярная структура прекурсора I при $x=3$ (а); СЭМ-фотографии прекурсора I, осаждённого методом SAS (б) и полученного из него отжигом SmCoO_3 (в)

Исследованы каталитические свойства образцов SmCoO_3 в реакциях углекислотной (УКМ) и кислородной (ККМ) конверсии метана. Показано, что катализатор SmCoO_3 , полученный из обработанного методом SAS комплекса I, характеризуется формой и размером частиц, способствующими более селективному и стабильному протеканию процессов ККМ и УКМ. Процессы зауглероживания в случае такого катализатора происходят в значительно меньшей степени по сравнению с SmCoO_3 , полученного без дополнительной SAS-обработки.

Благодарности: Исследования по сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурному анализу выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. Изучение каталитической активности оксидных образцов выполнено при поддержке РФФ, грант 20-13-00138.

OR-12

Samarium cobaltate catalysts obtained via supercritical antisolvent precipitation

A.M. Vorobei¹, A.V. Gavrikov¹, E. V. Belova^{1,4}, Loktev A.S. ¹⁻³, Mukhin I.E. ³, A.B. Ilukhin¹,
N. N. Efimov¹, Dedov A.G.¹⁻³, O.O. Parenago^{1,4}

1 – Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Moscow, Russia

2 – Topchiev Institute of petrochemical synthesis of RAS, Moscow, Russia

3 - Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Moscow, Russia

4 - Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

vorobei@supercritical.ru

Nowadays, the development of efficient and rapid methods for the production of orthorhombic samarium cobaltate SmCoO_3 is a relevant task, which is associated with the possibility of materials using based on it as effective catalysts for the CO_2 -reforming of methane into synthesis gas, an active component of gas sensors, proton-exchange membrane fuel cells, etc. Along with the traditional solid-phase (ceramic) method of SmCoO_3 synthesis, one of the most promising methods is the thermolysis of individual heterometallic complexes. At the same time, it is particularly important to obtain particles of different morphologies with a narrow size distribution of such heterometallic complexes.

Supercritical antisolvent precipitation (SAS) is one of the widely developed methods for producing microparticles with a controlled narrow size distribution. In this work, this method is used for the micronization of the heterometallic complex $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Sm}(\text{NO}_3)_5] \cdot x\text{MeCN}$ (I, fig. 1a), which is SmCoO_3 precursor. The influence of the main parameters of the SAS process, such as the concentration of I in the initial solution, solvent, etc., on the morphology and size of the precipitated particles is studied. Fig. 1b shows an image of I particles obtained by SAS method. The SmCoO_3 samples obtained from complex I, processed by SAS and without pretreatment, were compared. It is shown that the SAS treatment of I allows us to obtain SmCoO_3 particles with a narrower size distribution and a smaller size, as well as a higher macroscopic porosity, compared to samples obtained without additional processing (Fig. 1c).

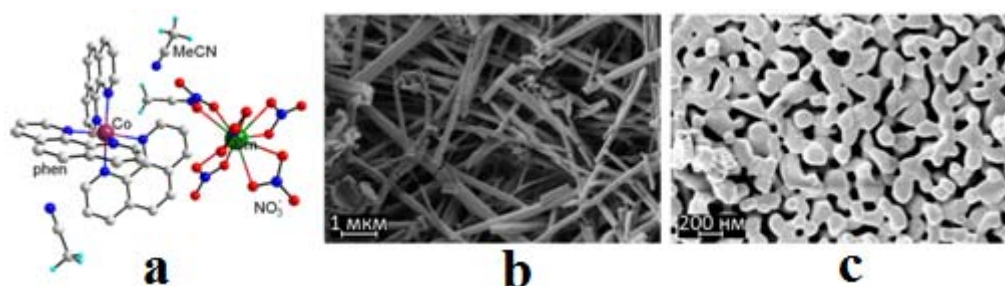


Fig. 1. Molecular structure of precursor I at $x=3$ (a); SEM images of precursor I precipitated by SAS (b) and SmCoO_3 obtained using it by heat treatment (c)

The catalytic properties of SmCoO_3 samples in the carbon dioxide and oxygen methane conversion reactions are studied. It is shown that the SmCoO_3 catalyst obtained using the SAS-treated complex I is characterized by the shape and size of the particles, which contribute to a

more selective and stable course of conversion processes. The carbonization processes in the case of such catalyst occur to a much lesser extent compared to SmCoO_3 obtained without additional SAS treatment.

Acknowledgements: The scanning electron microscopy and x-ray diffraction analysis were performed using shared experimental facilities supported by IGIC RAS state assignment. The study of the catalytic activity of oxide samples was supported by Russian Science Foundation, grant 20-13-00138.

УД-13

Термодинамические свойства тройной системы $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}+\text{C}_5\text{H}_{14}$ в сверхкритическом состоянии

Базаев Э.А., Базаев А.Р.

ИПГВЭ филиал ФГБУН ОИВТ РАН, Махачкала, Россия
emilbazaev@gmail.com

Система, состоящая из воды, 1-пропанола (полярные компоненты) и н-гексана (неполярный компонент), представляет особый интерес для теории растворов и практического приложения. Эта система отличается тем, что величины давления насыщенных паров всех трех ее компонентов вдоль их критических изохор в диапазоне до критических температур н-гексана и 1-пропанола практически близки по значению, а величина давления насыщения паров смеси вдоль ее критической изохоры в этом же температурном диапазоне значительно больше [1].

Авторы работ [2-4] приводят значения компонентного состава данной тройной системы, образующие гомогенный жидкий раствор при температурах 298.15 К и 310.95 К.

Нами экспериментально установлено, что эквимольная тройная система при $T > 373.15$ К гомогенна, что демонстрирует фазовая диаграмма в p, T - координатах (рис.).

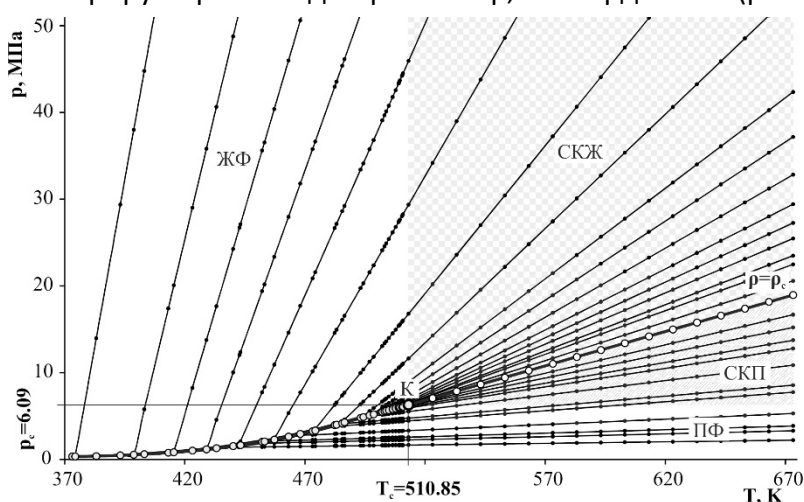


Рис. Изохоры зависимости давления от температуры эквимольной тройной системы вода–1-пропанол–н-гексан. ЖФ – жидкая фаза, ПФ – паровая фаза, СКЖ – сверхкритическая жидкость, СКП – сверхкритический пар, К – критическая точка.

В докладе будут приведены значения основных термодинамических величин исследованных смесей.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №18-08-00124 А.

Литература:

- [1]. A.R. Bazaev, E.A. Bazaev, B.K. Osmanova and T.A-G. Dzhapparov. p, ρ, T -Relations of Equimolar Ternary Water–1-Propanol–n-Hexane in Supercritical State // J. Phys.: Conf. Ser. 1683 032033.
- [2]. Воробьева А.И., Карапетьянц М.Х. Взаимная растворимость в системах вода-алифатический спирт-н-алкан II. Система $\text{H}_2\text{O} - \text{n-C}_3\text{H}_7\text{OH} - \text{n-C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n=6,7,8,9$) // ЖФХ. 1967. Т. 41. №5. С.144.

- [3]. Hiroshi Sugi and Takashi Katayama. Liquid-liquid equilibrium data for three ternary systems of aqueous alcohol solutions and applicability of the analytical solutions of groups // J. of Ch.Eng. of Japan//V10. N5. 1977. P.400-402.
- [4]. J.F. McCants, J.H. Jones, and W.H. Hopson. Ternary Solubility Data for Systems Involving 1-Propanol and Water. Industrial and Engineering Chemistry. 1953. V. 45, No. 2. P.454- 456.

Thermodynamic properties of Ternary $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}+\text{C}_5\text{H}_{14}$ in Supercritical State

E.A. Bazaev, A.R. Bazaev

Institute of Geothermal Research and Renewable Energy the branch of JIHT RAS,

Makhachkala, Russia

emilbazaev@gmail.com

The system consisting of water, 1-propanol (polar components), and n-hexane (nonpolar component) is of particular interest for solution theory and practical applications. The system differs in that the magnitude of the saturated vapor pressure of all three of components along their critical isochor up to the critical temperature of n-hexane and 1-propanol are almost similar in meaning, and the value of the saturation pressure of the vapor mixture along its critical isochor in the same temperature range has bigger value than of pure components [1].

The authors of [2-4] adduce the values of the component composition of this triple system, which form a homogeneous liquid solution at temperatures of 298.15 K and 310.95 K.

We experimentally found that the equimolar triple system at $T > 373.15$ K is homogeneous, as it is shown by the phase diagram in p, T coordinates (Fig.).

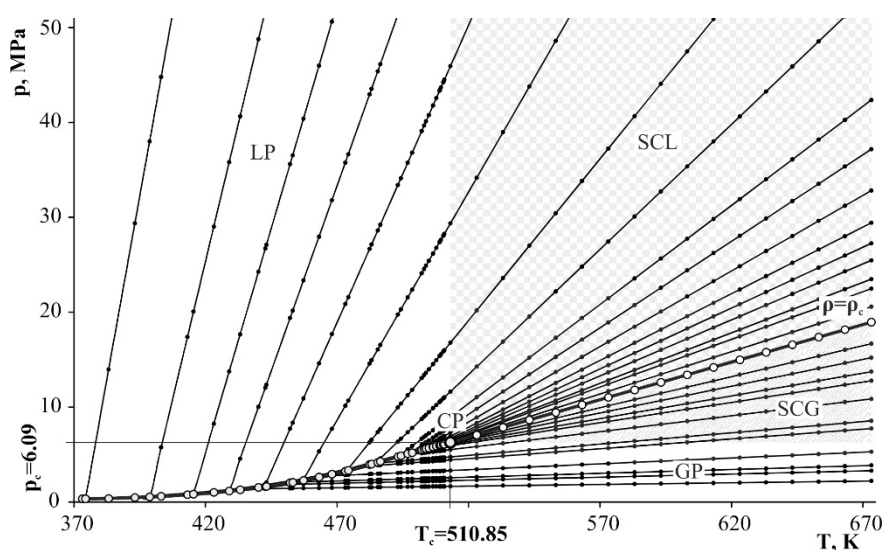


Figure. Isochores of pressure dependence from temperature of equimolar homogeneous water–1-propapanol–n-hexane ternary system. LP – liquid phase, GP – gas phase, SCL – supercritical liquid, SCG – supercritical gas, CP – critical point.

The report will present the values of the main thermodynamic values of the studied mixtures.

Acknowledgements: The study has been support by RFBR. Project 18-08-00124 A.

References:

- [1]. A.R. Bazaev, E.A. Bazaev, B.K. Osmanova and T.A-G. Dzhapparov. p, ρ, T -Relations of Equimolar Ternary Water–1-Propanol–n-Hexane in Supercritical State // J. Phys.: Conf. Ser. 1683 032033.
- [2]. Vorobyeva A I and Karapetyanc M Kh 1967 Russian J. of Phys. Chem. 41 5 144.

- [3]. Hiroshi Sugi and Takashi Katayama. Liquid-liquid equilibrium data for three ternary systems of aqueous alcohol solutions and applicability of the analytical solutions of groups // J. of Ch.Eng. of Japan//V10. N5. 1977. P.400-402.
- [4]. J.F. McCants, J.H. Jones, and W.H. Hopson. Ternary Solubility Data for Systems Involving 1-Propanol and Water. Industrial and Engineering Chemistry. 1953. V. 45, No. 2. P.454- 456.

Влияние правил комбинирования на точность описания растворимости и определения давления паров растворяемого вещества

Билалов Т.Р.^{1,2}, Мельникова В.Е.¹ Гумеров Ф.М.¹

1 – ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия

*2 – ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева–КАИ», Казань, Россия
E-mail t.bilalov@yandex.ru*

Теплофизические свойства веществ являются важной характеристикой при моделировании проектировании и реализации различных проектов в промышленности, в первую очередь химической и нефтехимической.

Одной из важнейших теплофизических свойств веществ является давление его насыщенных паров для жидкостей или давление сублимации для твердых веществ.

Давление пара определяется как давление, оказываемое паром в термодинамическом равновесии с его конденсированными фазами (твердой или жидкой) при заданной температуре в замкнутой системе. Равновесное давление пара является показателем скорости испарения жидкости. Это связано со стремлением частиц вырваться из жидкости (или твердого тела). Вещество с высоким давлением пара при нормальных температурах часто называют летучим.

Наиболее достоверно значения этих свойств можно определить экспериментально, однако это не всегда возможно в силу различных причин, в том числе связанных с природой использованного вещества. В частности, при низкой термостабильности происходит термодеструкция вещества до достижения требуемых температур. Кроме того, в случае с твердыми веществами давление сублимации может быть настолько мало, что определить его экспериментально очень сложно или невозможно. В этих случаях для определения этой величины приходится прибегать к различным расчетным методам, точность которых одинакова также не всегда достаточно.

Одним из перспективных вариантов решения вопроса повышения точности определения давления насыщенных паров и сублимации является применение различных косвенных методов, один из которых был предложен нами ранее в работе [1].

Метод основан на описании экспериментальных данных по растворимости вещества в сверхкритическом диоксиде углерода. В процессе описания одной из входных величин является давление сублимации/насыщенных паров растворяемого вещества. Однако при отсутствии достоверных экспериментальных данных, эту величину приходится определять с использованием различных аналитических методов [1]. Нами было предложено подбирать значение давления сублимации/насыщенных паров наравне с коэффициентами бинарного взаимодействия. Полученные при этом значения обсуждаемой величины получились в

среднем более чем в 4 раза точнее для исследованного массива данных, чем значения, полученные расчётными методами. Также в работе [1] было показано, что предложенный нами метод существенно повышает точность описания экспериментальных данных по растворимости веществ в сверхкритических флюидах.

Однако в работе [1] остался неисследованным вопрос влияния правил комбинирования и количества коэффициентов бинарного взаимодействия на точность описания и определения давления насыщенных паров. В рамках решения этого вопроса нами была разработана методика описания растворимости, в которой для помимо описанного ранее правила комбинирования Мухопадхьяи и Рао, используется также классическое правило комбинирования Ван-дер-Ваальса с одним и двумя коэффициентами бинарного взаимодействия соответственно. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1.

ΔPп, %			
Правила комбинирования	BIAS	AAD	SD
Мухопадхьяи и Рао	-41,586111	106,39393	214,86719
Ван-дер-Ваальса*	-74,805123	131,9896	278,57011
Ван-дер-Ваальса**	-39,154445	115,76215	236,24201
ΔF, %			
Мухопадхьяи и Рао	39,208982	39,761899	28,743913
Ван-дер-Ваальса*	40,753455	42,162042	30,044049
Ван-дер-Ваальса**	42,194145	45,514115	34,034758

* – 1 коэффициент бинарного взаимодействия;

** – 2 коэффициента бинарного взаимодействия

Из таблицы видно, что переход от правила комбинирования Мухопадхьяи и Рао к правилу комбинирования Ван-дер-Ваальса с одним коэффициентом бинарного взаимодействия существенно снижает как точность описания растворимости, так и точность определения давления насыщенных паров. В то же время, введение второго коэффициента бинарного взаимодействия в правило комбинирования Ван-дер-Ваальса повышает точность расчетов по сравнению с правилом Мухопадхьяи и Рао, однако, поскольку фактическое количество определяемых величин в данном случае становится равным трем, это существенно усложняет и удлиняет процесс расчетов, что делает применение правила комбинирования Ван-дер-Ваальса малоэффективным.

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

Литература:

- [1] Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М. Определение давления насыщенных паров веществ на основе описания их растворимости в сверхкритическом диоксиде углерода. Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика, 2019, Т 14, №2, С. 40-66.
- [2] Mukhopadhyay M., Rao G.V.R. Thermodynamic modeling for supercritical fluid process design, Ind. Eng. Chem. Res. 1993. № 32, P. 922 - 930.
- [3] Bilalov T.R., Gumerov F.M., Le Neindre B. Description and generalization of solubility in supercritical fluids. LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG.Dudweiler Landstr. 99, 66123 Saar-brucken, Germany. 2018, 113 P.

The effect of the mixing rules on the accuracy of the solubility description and the determination of the sublimation pressure of the dissolved substances

Bilalov T.R.^{1,2}, Melnikova V.E.¹ Gumerov F.M.¹

1 – «Kazan national research technological University», Kazan, Russia.

*2 – «Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev – KAI», Kazan, Russia
E-mail t.bilalov@yandex.ru*

The thermophysical properties of substances are an important characteristic in the modeling design and implementation of various projects in industry, primarily chemical and petrochemical.

One of the most important thermophysical properties of substances is the saturated vapor pressure for liquids or the sublimation pressure for solids.

Vapor pressure is defined as the pressure exerted by a vapor in thermodynamic equilibrium with its condensed phases (solid or liquid) at a given temperature in a closed system. The equilibrium vapor pressure is an indication of a liquid's evaporation rate. It relates to the tendency of particles to escape from the liquid (or a solid). A substance with a high vapor pressure at normal temperatures is often referred to as volatile.

The most reliable values of these properties can be determined experimentally, but this is not always possible due to various reasons, including those related to the nature of the substance used. In particular, in the case of low thermal stability of the substance, the substance is thermodestructed before the required temperatures are reached. In addition, in case of solids, the sublimation pressure may be so small that it is very difficult or impossible to determine it experimentally. In these cases, to determine this value, researchers have to use different analytical methods, the accuracy of which is also not always sufficient.

One of the promising solutions to the problem of improving the accuracy of determining the vapor pressure is the use of various indirect methods, one of which was proposed earlier in [1].

The method is based on the description of experimental data on the solubility of a substance in supercritical carbon dioxide. In the process of describing one of the input values is the sublimation/saturated vapor pressure of the solute. However, in the absence of reliable experimental data, this value has to be determined using various analytical methods [1]. We proposed to determine the value of the sublimation/saturated vapor pressure along with the binary interaction parameters. The values of the vapor pressure obtained in this case were on average more than 4 times more accurate for the studied data set than the values obtained by analytical methods. It was also shown in [1] that the proposed method significantly improves the accuracy of the description of experimental data on the solubility of substances in supercritical fluids.

However, the question of the influence of the mixing rules and the number of binary interaction parameters on the accuracy of the description and determination of the saturated vapor pressure remained unexplored in [1]. In order to solve this problem, we have developed a

solubility description method, in which, in addition to the previously described Mukhopadhyay and Rao mixing rule, the classical Van der Waals mixing rule with one and two binary interaction parameters, respectively, is used to describe the solubility and obtain the value of vapor pressure. The results of the calculations are presented in Table 1.

Table 1.

$\Delta P_n, \%$			
Правила комбинирования	BIAS	AAD	SD
Mukhopadhyay and Rao	-41,586111	106,39393	214,86719
Van der Waals*	-74,805123	131,9896	278,57011
Van der Waals**	-39,154445	115,76215	236,24201
$\Delta F, \%$			
Mukhopadhyay and Rao	39,208982	39,761899	28,743913
Van der Waals*	40,753455	42,162042	30,044049
Van der Waals**	42,194145	45,514115	34,034758

* – one binary interaction parameter;

** – two binary interaction parameters.

The table shows that the change Mukhopadhyay and Rao mixing rule to the classical Van der Waals mixing rule with one binary interaction parameter significantly reduces both the accuracy of the description of solubility and determination of the saturated vapor pressure. At the same time, the introduction of the second binary interaction coefficient in the Van der Waals mixing rule increases the accuracy of calculations compared to the rule of Mukhopadhyay and Rao. However, since the actual number of determined parameters in this case becomes equal to three, this significantly complicates and lengthens the calculation process, which makes the application of the Van der Waals combination rule ineffective.

Acknowledgements: The research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation (project № 19-73-10029)».

References:

- [1] T. R. Bilalov, F. M. Gumerov Description of Solubility in Supercritical Carbon Dioxide as a Method of Determining the Saturated Vapor Pressure of Dissolved Substances. Russian Journal of Physical Chemistry B, 2019, Vol. 13, p. 1290 – 1310
- [2] Mukhopadhyay M., Rao G.V.R. Thermodynamic modeling for supercritical fluid process design, Ind. Eng. Chem. Res. 1993. № 32, P. 922 - 930.
- [3] Bilalov T.R., Gumerov F.M., Le Neindre B. Description and generalization of solubility in supercritical fluids. LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG.Dudweiler Landstr. 99, 66123 Saar-brucken, Germany. 2018, 113 P.

УД-15

Критические технологии в разработке эффективных функциональных материалов

Саид-Галиев Э.Е., Хохлов А.Р.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

E-mail: ernest@ineos.ac.ru

В настоящее время ухудшение экологической обстановки сделало "зеленую химию" чрезвычайно востребованной. Наиболее важной средой для химических реакций и физико-химических процессов в "зеленой химии" является сверхкритический диоксид углерода (СК CO₂). Его свойства и преимущества по сравнению с органическими и водными растворителями хорошо известны.

Доклад посвящен вопросам разработки новых эффективных функциональных материалов с использованием этого флюида и основан исключительно на результатах наших работ. Эти материалы получают как с участием чистого СК CO₂, так и растворов в нем функциональных добавок (ФД). В качестве примера первого процесса приводится разработка материала для медицинской имплантологии – нанопористого СВМПЭ с уникально малым коэффициентом трения 0.04-0.06, что соответствует случаю трения природного хряща по хрящу. Другим примером является создание полифениленов с рекордно низкой диэлектрической константой 1.58 для изолирующих слоев в интегральных схемах, где низкое значение константы открывает возможность дальнейшей миниатюризации изделий.

Второй процесс – введение ФД реализуется с помощью двух технологий: импрегнации и реакционного осаждения. Разница между ними заключается в наличии диффузии по свободному объему в случае импрегнации и отсутствии таковой для реакционного осаждения. Первая технология реально осуществляется для аморфных или частично кристаллических стеклообразных и высокоэластических полимеров, вторая – для жестких матриц: углеродных, металлооксидных, жестких пен и аэрогелей.

В качестве материалов, включающих специальные ФД, рассматриваются следующие их виды: металлополимерные нанокوماتы (с антифрикционными, бактерицидными и фунгицидными свойствами), молекулярно-полимерные композиты (полимер-краситель, полиер-БАВ), полимер-полимерные (типа хозяин - гость адгезионно прочные композиты из несовместимых полимеров), гибридные композиты на основе полимерной матрицы, наночастиц Ag и БАВ (ибупрофена). Процесс реакционного осаждения продемонстрирован в докладе на примере синтеза и исследования свойств гетерогенных катализаторов на основе карбоновых, металлооксидных и металлополимерных матриц. Эффективные результаты катализа объясняются свойствами катализаторов, приобретенными ими, благодаря специфическим характеристикам CO₂-флюида.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации.

OR-15

Critical technologies in the development of effective functional materials

Said-Galiev E.E., Khokhlov A.R.

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS

E-mail: ernest@ineos.ac.ru

Currently, the deterioration of the environmental situation has made "green chemistry" extremely popular. The most important medium for chemical reactions and physicochemical processes in "green chemistry" is supercritical carbon dioxide (SC CO₂). Its properties and advantages over organic and aqueous solvents are well known.

The report is devoted to the development of new effective functional materials using this fluid and is based solely on the results of our works. These materials are obtained both with the participation of pure SC CO₂ and solutions of functional additives (FA) in it. As an example of the first process, we present the development of a material for medical implantology – a nanoporous UHMWPE with a uniquely low coefficient of friction of 0.04-0.06, which corresponds to the case of natural cartilage rubbing against cartilage. Another example is the creation of polyphenylenes with a record low dielectric constant of 1.58 for insulating layers in integrated circuits, where a low value of the constant opens up the possibility of further miniaturization of products.

The second process, the introduction of FA, is implemented using two technologies: impregnation and reactionary deposition. The difference between them is the presence of free volume diffusion in the case of impregnation and the absence of such diffusion for reactionary deposition. The first technology is actually implemented for amorphous or partially crystalline glassy and highly elastic polymers, the second – for rigid matrices: carbon, metal oxide, rigid foams and aerogels.

The following types of materials that include special FA are considered: metal-polymer nanocomposites (with antifriction, bactericidal and fungicidal properties), molecular polymer composites (polymer-dye, polymer-BAS), polymer-polymer (host-guest type adhesive - strong composites made of incompatible polymers), hybrid composites based on a polymer matrix, Ag nanoparticles and BAS (ibuprofen). The process of reactionary precipitation is demonstrated in the report on the example of synthesis and the study of the properties of heterogeneous catalysts based on carbon, metal oxide and metal polymer matrices. The effective results of catalysis are explained by the properties of the catalysts, acquired by them, due to the specific characteristics of the CO₂ fluid.

Acknowledgements: the work was supported by the Ministry of education and science of the Russian Federation

УД-16

Модификация газоразделительных свойств полимеров под действием sc-CO_2

Николаев А.Ю.¹, Алентьев А.Ю.², Чирков С.В.², Никифоров Р.Ю.², Костина Ю.В.²,
Ронова И.А.¹

1 – ИНЭОС РАН, Москва, Россия

2 – ИНХС РАН, Москва, Россия

E-mail nikolaev@polly.phys.msu.ru

Традиционным направлением мембранного материаловедения является поиск новых стеклообразных аморфных полимеров с улучшенными газоразделительными характеристиками. Тем не менее, существует много указаний на то, что на газопроницаемость и селективность пленок и мембран, полученных из растворов полимеров, существенно влияет не только способ их получения, но последующей постобработка. Одним из перспективных методов, не изменяющих химический состав полимера, является выдержка в сверхкритическом диоксиде углерода (sc-CO_2), в результате которой удается влиять на селективность газоразделения и проницаемость мембран без ухудшения их физико-механических свойств.

Целью настоящей работы является влияния упорядоченности упаковки в аморфных полимерах на газотранспортные характеристики полимерных пленок и мембран в результате экспозиции их в сверхкритическом диоксиде углерода и сравнение с другими методами обработки (старение, растяжение, отжиг).

Для пленок аморфного полиэфиримида Ultem, сформированных из хлороформа, сочетанием теоретических и экспериментальных методов колебательной спектроскопии доказана возможность упорядочения цепей полимера при обработке в sc-CO_2 в сравнении другими методами обработки пленок, предложен механизм упорядочения, Рис. 1.

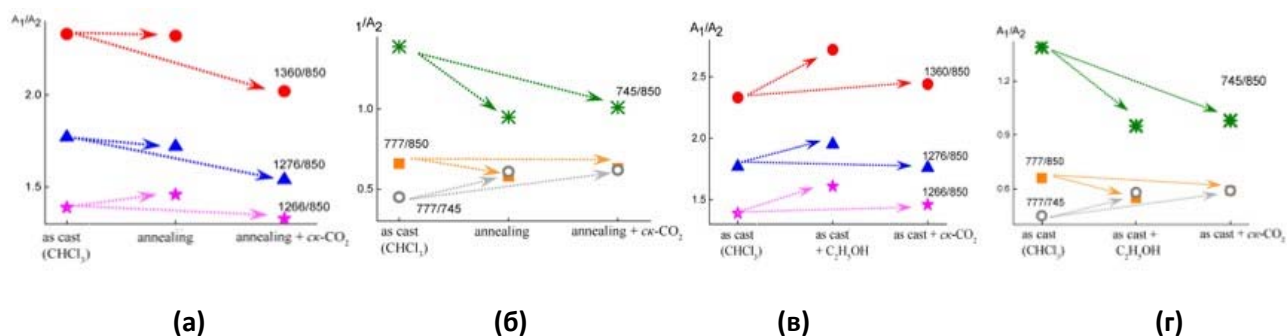


Рис. 1. Изменения относительных интенсивностей полос поглощения функциональных групп ПЭИ в зависимости от способа обработки пленок: а, б – отжиг, отжиг+ sc-CO_2 ; в, г – обработка в этаноле и sc-CO_2 .

Проведенные исследования показали хорошее соответствие спектроскопических исследований и оценок упорядочения упаковки с помощью анализа коэффициентов диффузии газов [1].

Для пленок аморфных полиимидов ПИ-1 на основе диангидридного фрагмента 6FDA и ПИ-2 на основе диангидридного фрагмента BPDA, подвергнутых обработке в ск- CO_2 при различных скоростях декомпрессии, показано, что эти способы обработки не влияют на упорядоченность упаковки цепей, Рис. 2.

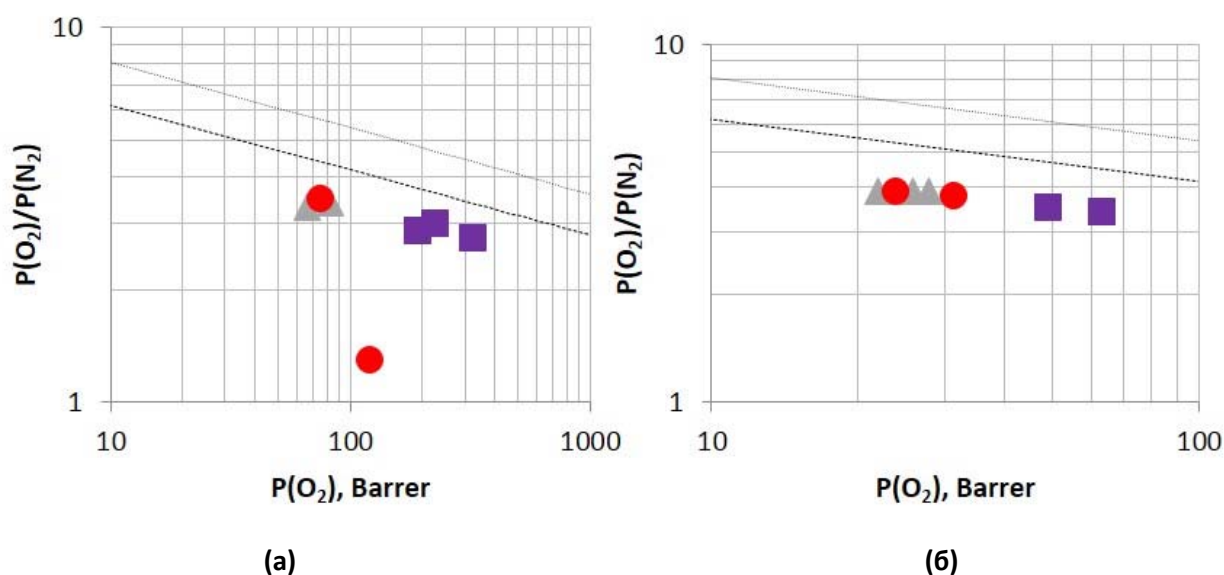


Рис. 2. Фрагмент диаграммы Робсона для пары газов кислород–азот для пленок ПИ-1 (а) и ПИ-2 (б). Пунктирными линиями показаны верхние границы 1991 года и 2008 года. Треугольники – пленки *as cast*, квадраты – пленки, обработанные sc-CO_2 , круги – пленки после однородной деформации.

Обработка sc-CO_2 существенно снижает плотность, увеличивает свободный объем и газопроницаемость, при этом эффект увеличивается с уменьшением скорости декомпрессии [2]. Наиболее перспективными с точки зрения упорядочения цепей для ПИ-1 оказывается медленная декомпрессия после обработки sc-CO_2 , а для ПИ-2 однородная деформация, при этом изменения упорядоченности невелики. Возможно, отличия между различными ПЭИ, в которых наблюдались значительные эффекты упорядочения, и исследованными ПИ связаны с гибкими оксифенильными фрагментами в основной цепи, способствующими разнообразным конформационным наборам, среди которых при определенных воздействиях происходит «отбор» наиболее упорядоченных.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 19-19-00614.

Литература:

- [1] J. Kostina, S. Legkov, A. Kolbeshin, R. Nikiforov, D. Bezgin, A. Nikolaev, A. Alentiev // *Polymers*. 2020, vol. 12, no. 7, p. 1578.
 [2] L. E. Starannikova, A. Y. Alentiev, R. Y. Nikiforov, I. I. Ponomarev, I. V. Blagodatskikh, A. Y. Nikolaev, V. P. Shantarovich, Y. P. Yampolskii // *Polymer*. 2021, vol. 212, p. 123271.

OR-16

Modification of gas separation properties of polymers under the action of sc-CO₂

Nikolaev A.Yu.¹, Alentiev A.Yu.², Chirkov S.V.², Nikiforov R.Yu.², Kostina Yu.V.², Ronova I.A.¹

1 - INEOS RAS, Moscow, Russia

2 - TIPS RAS, Moscow, Russia

E - mail nikolaev@polly.phys.msu.ru

The traditional research field of membrane materials science is a search of novel amorphous glassy polymers which present improved gas separation characteristics. However, there are many indications that the gas permeability and selectivity of films and membranes prepared from polymer solutions, significantly affects not only via preparation methods but via subsequent post processing. One of the promising methods that do not alter polymer chemical structure is exposition in supercritical carbon dioxide (sc-CO₂) resulting in variation of membrane gas separation properties - selectivity and permeability - without deterioration of their physico-mechanical properties.

The aim of this work is investigation of packing order effect in amorphous polymers on gas transport characteristics of polymer films and membranes as a result of their exposition in supercritical carbon dioxide in comparison with other treatment methods (aging, stretching, annealing).

For amorphous polyetherimide (PEI) Ultem films, formed from chloroform, a combination of theoretical and experimental vibrational spectroscopy methods it was shown the possibility of polymer chains ordering in result of sc-CO₂ treatment in comparison with other methods of film processing, as well as ordering mechanism was proposed, Fig. 1.

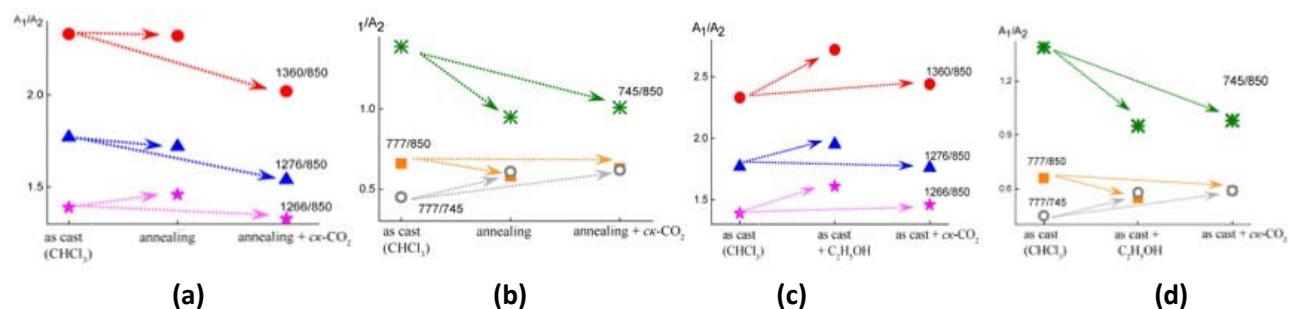


Fig. 1. Changes in the relative intensities of the absorption bands of the functional groups of PEI I depending on the method of processing the films: a, b - annealing, annealing + sc-CO₂; c, d - treatment in ethanol and sc-CO₂.

The results have shown good agreement between spectroscopic studies and estimates of packing ordering using diffusion coefficients analysis for various gases [1].

For films of amorphous polyimides (PI) PI-1 based on 6FDA dianhydride fragment and PI-2 based on BPDA dianhydride fragment, treated in sc-CO₂ at various decompression rates, it was shown that these treatment methods did not affect the chain packing order, Fig. 2.

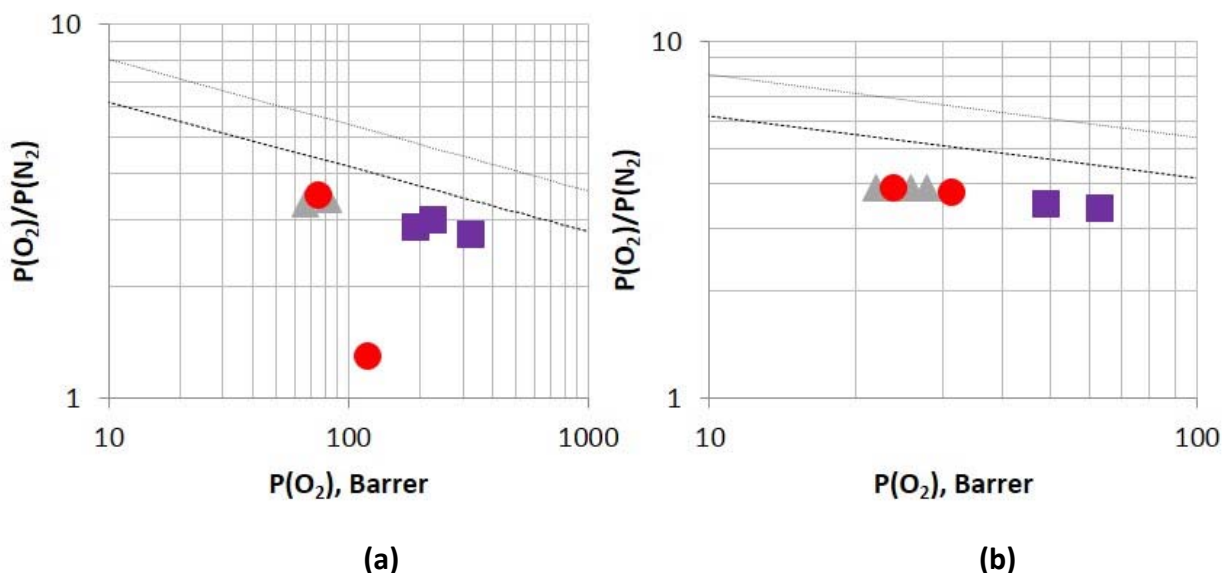


Fig. 2. Fragment of Robson diagram for oxygen-nitrogen pair of gases for PI-1 (a) and PI-2 (b) films. Dotted lines show the upper limits for 1991 and 2008. Triangles - as cast films, squares - films treated with sc-CO₂, circles - films after uniform deformation.

The treatment of sc-CO₂ significantly reduces the density, increases the free volume and gas permeability, while the effect increases with decompression rate decrease [2]. Slow decompression after sc-CO₂ treatment is most promising for chain ordering in PI-1, and for PI-2 it is the homogeneous deformation, while changes in the ordering are small for both methods. It is assumed that difference between PEI, in which significant ordering effects were observed, and studied PI are due to flexible oxyphenyl fragments in main chain which contribute to a variety of conformers sets, among which, under certain influences, most ordered ones are selected.

Acknowledgments: This work was financially supported by RSF, project 19-19-00614.

Literature :

- [1] J. Kostina, S. Legkov, A. Kolbeshin, R. Nikiforov, D. Bezgin, A. Nikolaev, A. Alentiev // *Polymers*. 2020, vol. 12, no. 7, p. 1578.
- [2] L. E. Starannikova, A. Y. Alentiev, R. Y. Nikiforov, I. I. Ponomarev, I. V. Blagodatskikh, A. Y. Nikolaev, V. P. Shantarovich, Y. P. Yampolskii // *Polymer*. 2021, vol. 212, p. 123271.

Композиционные материалы на основе смесей полимеров полученных методом SEDS

Хабриев И.Ш.¹, Хайрутдинов В.Ф.¹, Гумеров Ф.М.¹, Хузаханов Р.М.¹, Гарипов Р.М.¹

*1 – ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань. Россия
termi0@yandex.ru*

Когда возникает потребность в материале с новым комплексом свойств, не всегда целесообразно заново синтезировать новые полимеры и развивать их производство - это путь очень сложный, длинный, дорогой, да и не всегда кончающийся успехом. Физическая модификация существующих полимеров, их комбинация с веществами другой природы, другой структуры назначение которой - упрочнить получаемый материал, придать ему особый комплекс свойств, зависящий от вида наполнителя, и удешевить - это один из перспективных путей решения проблемы. Второй путь - получение сплавов полимеров, подобно тому, как получают сплавы металлов, легирование полимеров малыми добавками других полимеров. Поэтому неудивительно, что в науке о полимерах в последние годы на одно из первых мест выходит проблема создания полимерных композиционных материалов. Разработка научных основ получения таких материалов позволяет значительно расширить круг пластиков и разнообразие их свойств уже на основе созданных и выпускаемых промышленностью полимеров.

Применение суб- и сверхкритических флюидов открывают новые возможности в вопросах получения, переработки и модификации полимеров и являются причиной широкомасштабных исследований, имевших место в последние три десятилетия.

И в рамках данной работы представлена реализация процесса получения композитов термодинамически несовместимых полимеров с использованием метода SEDS [1]. При этом существует большая возможность модификации свойств частиц, таких как размер, диапазон разброса размеров частиц, кристалличность и морфология через варьирование различных характеристик, используемых для этих целей, сверхкритических флюидных сред [2].

Проведено исследование термодинамических характеристик процесса диспергирования смеси полимеров с использованием метода SEDS.

С учетом полученных данных в ходе термодинамических исследований установлены количественные характеристики предпочтительной для осуществления процесса диспергирования по методу SEDS области сверхкритического флюидного состояния для бинарной системы «толуол - диоксид углерода». Для соответствующих значений режимных параметров осуществления процесса определены значения концентрации CO₂ в тройной системе, обеспечивающие полное осаждение диспергируемой субстанции.

Осуществлено смешение полимеров с использованием метода SEDS на установке схематично представленного на рисунке 1. Установлен характер влияния условий осуществления процесса на морфологию получаемого продукта.

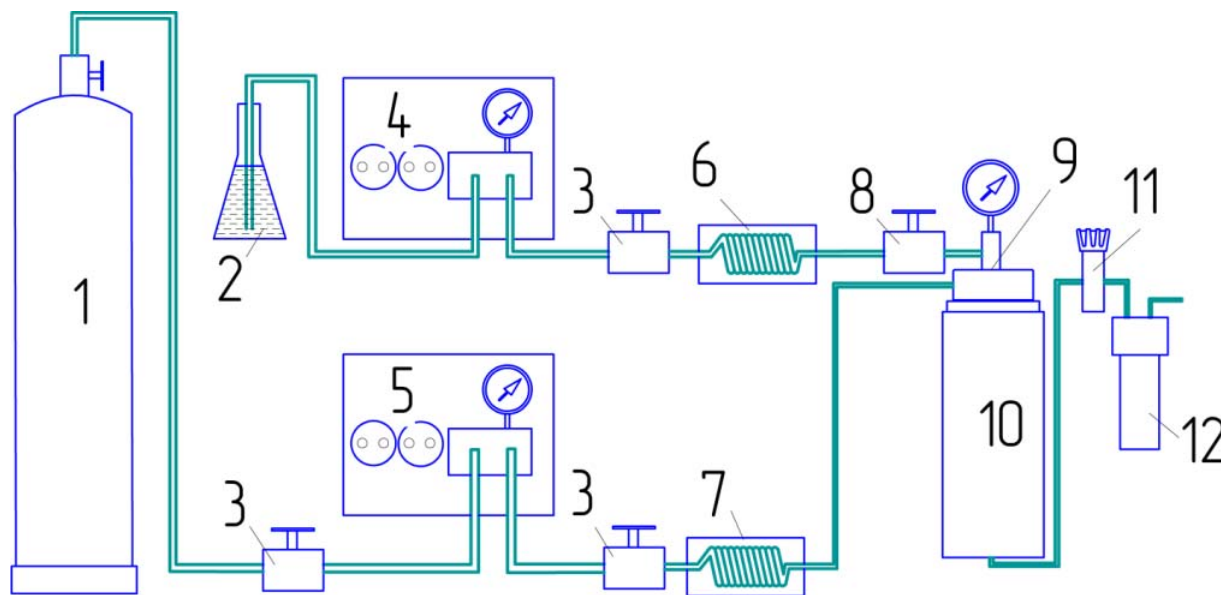


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для диспергирования смесей полимеров по методу SEDS: 1 – баллон с CO_2 , 2 – емкость для раствора "исследуемое вещество – органический растворитель", 3 – вентиль, 4 – насос подачи раствора, 5 – насос подачи CO_2 , 6 – нагреватель раствора, 7 – нагреватель CO_2 , 8 – вентиль на линии подачи раствора в сопло, 9 – коаксиальное сопло, 10 – реактор, 11 – регулятор обратного давления, 12 – сепаратор.

Размеры и распределение по размерам полученных частиц установлены методом сканирующей электронной микроскопии.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии проведен сравнительный анализ физических свойств смесей полимеров, полученных традиционным способом и с использованием метода SEDS.

По результатам исследования диаграмм «плавление-кристаллизация-плавление» образцов процесса диспергирования 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. Также можно констатировать, что смешение в рамках метода SEDS приводит к увеличению степени кристалличности и соответственно к совершенствованию структуры полимерной матрицы, что отражается и на физико-механических свойствах смесей полимеров.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта РФ, проект № 19-73-10029.

Литература:

- [1] Khabriev I.Sh. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2018. V.12. I.8. P.1229-1239.
 [2] Гумеров Ф.М., Лунин В.В., Хайрутдинов В.Ф., Хабриев И.Ш. // Метод сверхкритического флюидного антирастворителя. Некоторые приложения. Казань: Изд-во Академии наук РТ. 2018. 292с.

Composite materials based on polymer blends obtained by the SEDS method

Khabriev I.Sh.¹, Khairutdinov V.F.¹, Gumerov F.M.¹, Khuzakhanov R.M.¹, Garipov R.M.¹

1 – Kazan National Research Technological University, Kazan. Russia

termi0@yandex.ru

When there is a need for a material with a new set of properties, it is not always advisable to re-synthesize new polymers and develop their production - this is a very difficult, long, expensive path, and it does not always end in success. Physical modification of existing polymers, their combination with substances of a different nature, the other structure of which is to strengthen the resulting material, give it a special set of properties, depending on the type of filler, and reduce the cost - this is one of the promising ways to solve the problem. The second way is the production of polymer alloys, just as metal alloys are obtained by alloying polymers with small additions of other polymers. Therefore, it is not surprising that in recent years in the science of polymers, the problem of creating polymer composite materials has come to one of the first places. The development of scientific foundations for the production of such materials makes it possible to significantly expand the range of plastics and the variety of their properties, already on the basis of polymers created and produced by industry.

The use of sub- and supercritical fluids opens up new possibilities in the production, processing and modification of polymers and is the reason for large-scale research that has taken place over the past three decades.

And within the framework of this work, the implementation of the process of obtaining composites of thermodynamically incompatible polymers using the SEDS method is presented [1]. At the same time, there is a great opportunity to modify the properties of particles, such as size, range of scatter of particle sizes, crystallinity and morphology through varying the various characteristics used for these purposes, supercritical fluid media [2].

A study of the thermodynamic characteristics of the dispersion of a mixture of polymers using the SEDS method was carried out.

Taking into account the data obtained in the course of thermodynamic studies, quantitative characteristics of the preferred for the implementation of the dispersion process by the SEDS method of the region of the supercritical fluid state for the binary system "toluene - carbon dioxide" were established. For the corresponding values of the operating parameters of the process, the values of the CO₂ concentration in the ternary system were determined, which ensure complete deposition of the dispersed substance.

Mixing of polymers was carried out using the SEDS method on an installation schematically shown in Figure 1. The nature of the influence of the process conditions on the morphology of the resulting product was established.

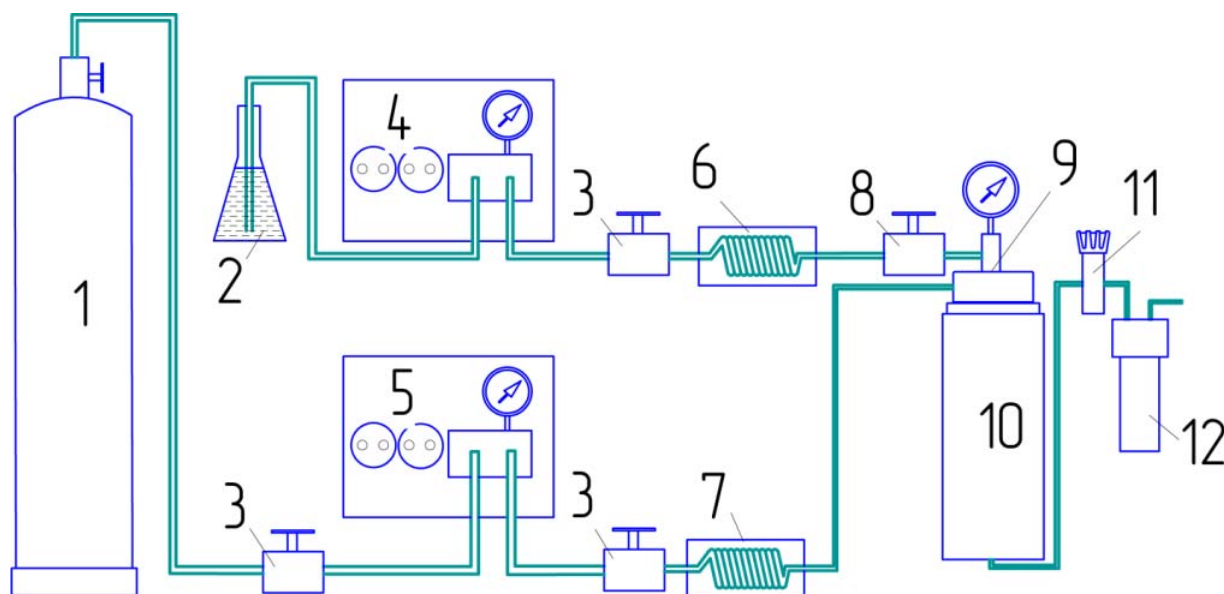


Fig. 1. Diagram of an experimental setup for dispersing polymer mixtures according to the SEDS method: 1 - CO₂ bottle, 2 - container for the "test substance - organic solvent" solution, 3 - valve, 4 - solution supply pump, 5 - CO₂ supply pump, 6 - solution heater, 7 - CO₂ heater, 8 - valve on the solution supply line to the nozzle, 9 - coaxial nozzle, 10 - reactor, 11 - back pressure regulator, 12 - separator.

The sizes and size distribution of the obtained particles were determined by the method of scanning electron microscopy.

Comparative analysis of the physical properties of polymer mixtures obtained by the traditional method and using the SEDS method has been carried out by differential scanning calorimetry.

Based on the results of the study of the "melting-crystallization-melting" diagrams of the dispersion process samples, it can be concluded that for all polymer pairs, the heat of fusion of mixtures obtained by mixing using the SEDS method is much higher than the heat of fusion of mixtures obtained by mixing in a melt. It can also be stated that mixing within the SEDS method leads to an increase in the degree of crystallinity and, accordingly, to an improvement in the structure of the polymer matrix, which is reflected in the physical and mechanical properties of polymer mixtures.

Acknowledgments: The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation, project No. 19-73-10029.

Литература:

- [1] Khabriev I.Sh. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2018. V.12. I.8. P.1229-1239.
- [2] Gumerov F.M., Lunin V.V., Khairutdinov V.F., Khabriev I.Sh.// Supercritical fluid anti-solvent method. Some applications. Kazan: Publishing house of the RT Academy of Sciences.2018. 292p.

Среда sc CO_2 в процессе создания полимерных матричных систем с замедленным высвобождением активных веществ

Черкасова А.В., Глаголев Н.Н., Шиенок А.И., Копылов А.С., Соловьева А.Б.
ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия
anastasiya-cherk@mail.ru

Несмотря на то, что в настоящее время существует масса методов получения функциональных матричных систем на основе полимерных материалов, растущее многообразие функционально активных веществ и полимерных матриц инициирует поиск новых путей создания систем такого типа. В последние годы широко изучаются возможности применения сверхкритических сред, в частности сверхкритического (sc) CO_2 , для введения в полимерные матрицы активных веществ [1]. Существует несколько факторов, обуславливающих преимущества использования при создании функциональных материалов именно sc CO_2 среды. Прежде всего, нетоксичность и экологическая чистота CO_2 , а также возможность полного удаления растворителя из матрицы после окончания скф процесса. Важно отметить, что даже слабая равновесная растворимость в sc CO_2 среде активных соединений оказывается достаточной для их введения в матрицу, благодаря отсутствию агрегирования вводимых веществ в слабо сольватирующем растворителе (sc CO_2). Кроме того, отсутствие сольватации молекулами CO_2 функциональных соединений обуславливает возможность их взаимодействия с полимерной матрицей и обеспечивает последующее контролируемое выделение введенных соединений в активные среды [2].

Данная работа посвящена установлению особенностей процесса получения в среде sc CO_2 матричных полимерных систем на основе хитозана и альгината натрия (в виде пленок и аэрогелей), содержащих биологически активные замещенные арилимидазолы (АИ), и кинетических закономерностей последующего выхода АИ из импрегнированных матриц в модельную водную среду.

В ходе работы нами были установлены оптимальные условия введения АИ в полимерные матрицы в среде sc CO_2 . Показано, что использование в процессе скф импрегнации гибридных матриц на основе хитозана и альгината натрия в виде аэрогелей позволяет увеличивать содержание в них биологически активных АИ до 10 %масс. по сравнению с пленками полимеров, содержание АИ в которых не превышает 2,6 %масс. Но следует отметить, что скорость выхода АИ из гибридных аэрогелей в модельную водную среду (рН 1,6) оказалась выше скорости высвобождения АИ из полимерных пленок. Однако нам удалось уменьшить скорость выхода АИ из импрегнированных матриц путем скф введения в полимеры АИ в предварительно солюбилизованном плуроником F-127 виде.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-06019 мк.

Литература:

- [1] Ginty P.J., Whitaker M.J., Shakesheff K.M., Howdle S.M. // *Materials Today*. 2005. V. 8. P. 42.
- [2] Reverchon E., Adami R. // *Supercritical Fluids*. 2006. V. 37. P. 1.

Sc CO₂ medium in the creating process of polymer matrix systems with delayed release of active substances

Cherkasova A.V., Glagolev N.N., Shienok A.I., Kopylov A.S., Solovieva A.B.
FRC Chemical Physics named after N.N. Semenov, Moscow, Russia
anastasiya-cherk@mail.ru

Despite the fact that at present there are a lot of methods for preparing functional matrix systems based on polymer materials, the growing variety of functionally active substances and polymer matrices initiates the search for new ways to create systems of this type. In recent years, the possibilities of supercritical media using, in particular supercritical (sc) CO₂, for the introduction of active substances into polymer matrices have been widely studied [1]. There are several factors that determine the advantages of using the sc CO₂ medium in the creation of functional materials. First of all, it is the non-toxicity and ecological purity of CO₂, as well as the possibility of complete removal of the solvent from the matrix after the end of the scf process. It is important to note that even a weak equilibrium solubility of active compounds in sc CO₂ medium is sufficient for their introduction into the matrix, due to the absence of introduced substances aggregation in a weakly solvating sc CO₂. In addition, the absence of functional compounds solvation by CO₂ molecules makes it possible for active compounds to interact with the polymer matrix and ensures the subsequent controlled release of the introduced compounds into active media [2].

This work is devoted to the establishment of the features in the obtaining process (in sc CO₂ medium) of polymer matrix systems based on chitosan and sodium alginate (in the form of films and aerogels), containing biologically active substituted arylimidazoles (AIs), and the kinetic regularities of the subsequent release of AI from impregnated matrices into a model aqueous medium.

In the course of our work, we established the optimal conditions for AI introducing into polymer matrices in sc CO₂ medium. It is shown that the use in the scf impregnation process of hybrid matrices based on chitosan and sodium alginate in the form of aerogels makes it possible to increase the content of biologically active AI in matrices up to 10 %mass. in comparison with polymer films, the content of AI in which does not exceed 2.6 %mass. But it should be noted that the rate of AI release from hybrid aerogels into the model aqueous medium (pH 1.6) turned out to be higher than the rate of AI release from polymer films. However, we were able to reduce the rate of AI release from impregnated matrices by scf introducing of AI into polymers in a preliminarily solubilized (by Pluronic F-127) form.

Acknowledgement: This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, grant № 18-29-06019 mk.

References:

- [1] Ginty P.J., Whitaker M.J., Shakesheff K.M., Howdle S.M. // *Materials Today*. 2005. V. 8. P. 42.
[2] Reverchon E., Adami R. // *Supercritical Fluids*. 2006. V. 37. P. 1.

УД-19

Фторированные порфирины, иммобилизованные на перфторированном сополимере МФ-4СК в среде сверхкритического диоксида углерода, как фотосенсибилизаторы генерации синглетного кислорода в процессах окисления биологически активных субстратов

Шершнева И.В., Копылов А.С., Соловьева А.Б.

ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Shershnev.ilya@gmail.com

Интерес к процессам окисления $\Delta 5$ -стероидных олефинов, в том числе холестерина, прежде всего связан с поиском новых возможностей получения стероидных гормональных препаратов (андрогенов) из дешевого животного сырья. Ранее было показано [1], что фотоокисление холестерина в присутствии тетрафенилпорфиринов, иммобилизованных на сульфосодержащих перфторированных сополимерах, приводит к получению производных норхолестана, обладающих противоопухолевой активностью. Длительное время жизни синглетного $^1\text{O}_2$ кислорода (> 5 мс) позволяет рассматривать сверхкритический диоксид углерода (ск- CO_2) как перспективную среду для проведения в ней реакций фотосенсибилизированного окисления в присутствии порфиринсодержащих каталитических систем.

Осуществлена иммобилизация фторированных тетрафенилпорфиринов (ФТФП, растворимых в ск- CO_2) в матрицу сульфокатионитового перфторированного сополимера МФ-4СК в среде ск- CO_2 . Изучено влияние условий иммобилизации (температура и давление ск- CO_2 , время реакции, присутствие соразтворителей) на содержание порфиринов в сополимере. В процессе иммобилизации происходит связывание ФТФП с сульфогруппами сополимера МФ-4СК при протонировании молекул ФТФП и образовании ионной формы порфирина. При этом одна молекула ФТФП оказывается координированной около двух сульфогрупп матрицы.

Впервые в среде ск- CO_2 при иммобилизации ФТФП в матрице МФ-4СК получены полимерные катализаторы, обладающие высокой фотосенсибилизирующей активностью в реакциях селективного окисления ароматических (антрацен) и стероидных (холестерин) олефинов в ск- CO_2 . Показано, что при фотоокислении в ск- CO_2 в присутствии фторированных тетрафенилпорфиринов, иммобилизованных в матрице МФ-4СК (экструзионные пленки и порошок), холестерин превращается в производное норхолестана (6-формил-В-норхолестан-3 β ,5 β -диол), обладающее выраженной противоопухолевой активностью [2,3].

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-06019.

Литература:

- [1] Glagolev N.N., Belyaev V.E., Rzheznikov V.M., et al. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2009. V. 83. Is. 13. P. 2362-2367.
- [2] Miyoshi N. // Journal of Clinical Biochemistry and Nutrition. 2018. V. 62. Is. 2. P. 107-114.
- [3] Carvalho J.F.S., Cruz Silva M.M., Moreira J.N. et al. // Journal of Medicinal Chemistry. 2009. V. 52. Is. 13. P. 4007-4019.

Fluorinated porphyrins immobilized on perfluorinated copolymer MF-4SK in supercritical carbon dioxide as photosensitizers of singlet oxygen generation in biologically active substrates oxidation

Shershnev I.V., Kopylov A.S., Solovieva A.B.

Semenov Federal Research Center of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia

Shershnev.ilya@gmail.com

Interest in Δ^5 -steroid olefins oxidation, including cholesterol, is primarily associated with the search for new possibilities for obtaining steroid hormonal drugs (androgens) from cheap animal raw materials. It was shown earlier [1] that photooxidation of cholesterol in the presence of immobilized on sulfonated perfluorinated copolymers tetraphenylporphyrins leads to the production of norcholestane derivatives with antitumor activity. The long lifetime of singlet oxygen $^1\text{O}_2$ (> 5 ms) in supercritical carbon dioxide (sc- CO_2) makes it possible to consider sc- CO_2 as a promising medium for carrying out photosensitized oxidation reactions in it in the presence of porphyrin-containing catalytic systems.

Immobilization of fluorinated tetraphenylporphyrins (FTPPs, soluble in sc- CO_2) into the matrix of sulfonic cation-exchange perfluorinated copolymer MF-4SK in sc- CO_2 was carried out. The effect of immobilization conditions (temperature and pressure of sc- CO_2 , reaction time, presence of co-solvents) on the porphyrins concentration in the copolymer was studied. Immobilization proceeds via FTTP binding to the sulfo groups of the MF-4SK copolymer upon protonation of FTTP molecules and the formation of the ionic form of porphyrin. In this case, one FTTP molecule turns out to be coordinated around two sulfogroups of the matrix.

For the first time polymer catalysts with high photosensitizing activity in the reactions of selective oxidation of aromatic (anthracene) and steroid (cholesterol) olefins in sc- CO_2 were obtained. It has been shown that upon photooxidation in sc- CO_2 in the presence of fluorinated tetraphenylporphyrins immobilized in the MF-4SK matrix (extrusion films or powder), cholesterol is converted into a derivative of norcholestane - 6-formyl-B-norcholestane- $3\beta,5\beta$ -diol - antineoplastic substance [2,3].

Acknowledgement. This work was supported by the Russian foundation for basic research, grant 18-29-06019.

References:

- [1] Glagolev N.N., Belyaev V.E., Rzheznikov V.M., et al. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2009. V. 83. Is. 13. P. 2362-2367.
- [2] Miyoshi N. // Journal of Clinical Biochemistry and Nutrition. 2018. V. 62. Is. 2. P. 107-114.
- [3] Carvalho J.F.S., Cruz Silva M.M., Moreira J.N. et al. // Journal of Medicinal Chemistry. 2009. V. 52. Is. 13. P. 4007-4019.

Восстановление нитросоединений муравьиной кислотой в среде сверхкритического CO₂

Кучуров И.В., Харченко А.К., Будкова А.В., Злотин С.Г.

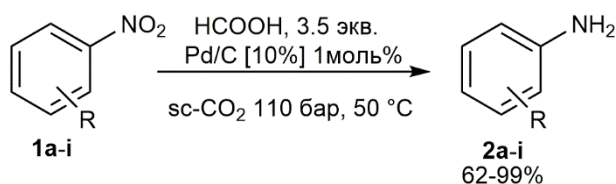
Институт органической химии им Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
Москва, Россия
kuchurov@mail.ru

Анилины и алифатические амины являются ценным реагентами для получения лекарственных препаратов, красителей, полимеров, поверхностно-активных веществ и других продуктов тонкого и основного органического синтеза. Наиболее широко применяемым способом их синтеза является восстановление соответствующих нитросоединений, в том числе молекулярным водородом, гидридами металлов, гидразингидратом и т. д. Однако, несмотря на большое количество исследовательских работ в этой области, актуальной задачей остается повышение эффективности используемых каталитических систем и улучшения экологичности процессов восстановления нитросоединений.

Целью данной работы является разработка эффективного метода восстановления нитросоединений с использованием в качестве донора водорода муравьиной кислоты в среде сверхкритического диоксида углерода (ск-CO₂). Муравьиная кислота (НСООН) считается перспективным донором водорода из-за удобства ее использования, низкой токсичности, стабильности и высокого содержания водорода. При этом она является доступным крупнотоннажным продуктом, получаемым в промышленности восстановлением CO₂ или переработкой биомассы. Проведение реакции в среде сверхкритического CO₂ позволяет отказаться от использования токсичных органических растворителей и значительно уменьшить количество токсичных отходов.

На примере восстановления *орто*-нитротолуола (**1a**) муравьиной кислотой с использованием в качестве катализатора коммерчески доступного палладия, нанесенного на уголь, было изучено влияние условий процесса на конверсию субстрата (Схема 1).

Схема 1



R = *орто*-Me (**a**), H (**b**), *мета*-Me(**c**), *орто*-F (**d**), *пара*-OH (**e**),
орто-OMe (**f**), *мета*-OMe (**g**), *пара*-COOH (**h**), *орто*-Ac (**i**)

Оказалось, что при изменении параметров процесса в заданном интервале (давление 82-200 бар, температура 35-55 °С, время 5-20 мин) максимальная конверсия *орто*-нитротолуола (**1a**) (97%) была достигнута за 10 мин при 110 бар и 50 °С. При этом было

обнаружено, что ключевое значение имело присутствие в системе небольшого количества воды, роль которой, по-видимому, заключается в создании необходимого для протекания реакции уровня pH за счет образования угольной кислоты.

Найденные оптимальные условия восстановления были использованы для получения производных анилина, содержащих различные заместители в ароматическом кольце. Выходы целевых аминсоединений **2a-i** составили 62-99%.

Таким образом, нами предложен эффективный метод катализируемого палладием восстановления нитроароматических соединений под действием муравьиной кислоты в среде ск-СО₂. Применение ск-СО₂ в качестве растворителя позволило достигнуть практически количественной конверсии субстратов при существенно более низких загрузках дорогостоящего катализатора (1 мол.% вместо 4.7 мол.%) и HCOOH (3.5 экв. вместо 11.8 экв.) и отказаться от использования токсичных органических растворителей.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10207).

УД-21

ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ МЕЖДУ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА И МЕТАНОЛОМ В СКФ ПРОЦЕССАХ

Опарин Р.Д., Крестьянинов М.А., Киселев М.Г.

ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново
r.d.oparin@yandex.ru

Считается, что алифатические спирты и CO_2 , используемые в ряде технологических СКФ процессов, инертны по отношению друг к другу. Однако, согласно литературным данным, при взаимодействии компонентов бинарных систем $\text{ROH} - \text{CO}_2$ происходит увеличение кислотности реакционной смеси, что свидетельствует о протекании реакции. Однако, как показали расчеты, вероятная реакция между алифатическими спиртами и CO_2 имеет очень высокий барьер, вследствие чего разумным объяснением возможности ее протекания является каталитический механизм.

Таким образом, целью настоящей работы явилось изучение механизма протекания химической реакции между scCO_2 и метанолом в условиях, близких к условиям ряда технологических процессов (например, сверхкритической жидкостной хроматографии). На основе количественного анализа данных *in situ* ИК-спектроскопии бинарной смеси CO_2 -MeOH было установлено, что метанол может вступать в реакцию со scCO_2 , при этом данная реакция протекает в две стадии. Однако, исследование кинетики этой реакции в широком температурном диапазоне в изохорных условиях показало низкую скорость процесса, при этом нам не удалось оценить влияние температуры на отдельные стадии процесса. Также количественный анализ данных ИК-спектроскопии позволил определить функциональную зависимость выхода конечных и промежуточных продуктов реакции. Промежуточный продукт, образующийся на первой стадии, представляет собой метилкарбонат, который затем реагирует с метанолом с образованием диметилкарбоната и воды. В свою очередь, вода, взаимодействуя со scCO_2 , приводит к образованию угольной кислоты и, как следствие, к повышению кислотности реакционной смеси.

Мы также провели квантово-химические расчеты, чтобы найти ответ, почему первая стадия реакции, имеющая очень высокий барьер (192 кДж/моль) становится возможной. Мы обнаружили, что основной причиной протекания реакции является катализатор. Мы предположили, что, поскольку большинство процессов с участием сверхкритического диоксида углерода проводится в реакторах из нержавеющей стали, внутренняя поверхность последних могла бы служить катализатором. Мы выбрали $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в качестве модельного соединения, представляющего тип кислотного каталитического центра на поверхности нержавеющей стали, который может способствовать взаимодействию между CO_2 и метанолом. Действительно, мы обнаружили, что с участием данного катализатора потенциальный барьер первой стадии реакции резко снижается (до 8,5 кДж/моль). Наконец, энергия комплекса продуктов реакции с $\text{Fe}(\text{OH})_2$ оказалась ниже, чем энергия комплекса $\text{Fe}(\text{OH})_2$ с исходными компонентами, что подтверждает гипотезу о способности стенок сосуда катализировать реакцию между CO_2 и метанолом.

Таким образом, полученные результаты, показывающие возможность данной реакции, могут представлять определенный интерес и должны учитываться при разработке технологических процессов с участием CO_2 и метанола. Однако, это важно, когда процесс требует значительных временных затрат и протекает при высоких температурах и давлениях. Однако его можно легко игнорировать в тех случаях, когда контакт происходит в течение короткого периода времени при умеренных T и P .

CHEMICAL REACTION BETWEEN CARBON DIOXIDE AND METHANOL IN SCF PROCESSES

Oparin R.D., Krest'yaninov M.A., Kiselev M.G.

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences
r.d.oparin@yandex.ru*

Aliphatic alcohols (R-OH) and CO₂ used in a number of supercritical fluid processes are considered to be inert to each other. Nevertheless, according to the literature data, the interaction between R-OH and CO₂ increases the reaction medium acidity, which confirms that the chemical reaction takes place. However, quantum chemical calculations have shown that the barrier of the possible R-OH and CO₂ reaction is pretty high. Therefore, one of the reasonable explanations of such reaction is its catalytic mechanism.

Thus, the aim of this work was to study the mechanism of the chemical reaction occurring between scCO₂ and methanol (MeOH) under conditions close to those of a number of technological processes (e.g. supercritical fluid chromatography). Based on the quantitative analysis of the IR spectroscopy data of the CO₂-MeOH binary mixture, we found that the MeOH can react with scCO₂ and this process consists of two stages. However, the studies of the reaction kinetics over a wide temperature range under isochoric conditions showed that the process rate was low, and also we did not succeed in estimating the temperature effect on each of the reaction steps. Moreover, the quantitative analysis of the IR spectroscopy data allowed us to determine the functional dependence of the reaction products and intermediate yields. We found that the intermediate formed at the first stage was methylcarbonate. At the second stage, it reacted with methanol producing dimethylcarbonate and water. In its turn, the water interaction with scCO₂ led to carbonic acid formation which, as a consequence, increased the reaction medium acidity.

We also applied quantum-chemical calculations to find out why the first stage of the reaction became possible despite the very high reaction barrier (192 kJ/mol). We found that the main driving force of this reaction was a catalyst. We assumed that most of such processes involving scCO₂ were realized in stainless steel reactors, the internal surface of which might serve as such catalyst. Therefore, we chose Fe(OH)₂ as a model compound, which represents the type of the acidic-catalytic center on the internal surface of the reactor and can promote the interaction between CO₂ and MeOH. Indeed, we found that with this catalyst, the reaction barrier at the first stage drastically decreased to 8.5 kJ/mol. Finally, the energy of the complex of the products with Fe(OH)₂ was found to be lower than that of the complex of the initial components with Fe(OH)₂. It proves the assumption that the reactor walls can act as a catalyst for the reaction between scCO₂ and MeOH.

Thus, the obtained results, showing that CO₂ and MeOH can react with each other, could be certainly of interest and should be taken into account in the development of technological processes involving scCO₂ and R-OH. However, it is important when such processes are time-

consuming and are realized at relatively high pressures and temperatures. On the other hand, this reaction can be neglected when CO_2 and R-OH contact each other for a short time at moderate pressures and temperatures.

Особенности ионизации азотсодержащих соединений в сверхкритической флюидной хроматографии – масс-спектрометрии

Овчинников Д.В., Косяков Д.С., Ульяновский Н.В., Фалёв Д.И.

ЦКП НО «Арктика», Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В.

Ломоносова, Архангельск

ovchinniko-deni@yandex.ru

Азотсодержащие соединения высокой и средней полярности играют незаменимую роль в современной науке и промышленности [1,2]. В то же время, многие их представители являются токсичными, а также обладают канцерогенной и мутагенной активностью [3,4]. Это обуславливает необходимость высокочувствительного и селективного определения широкого круга азотсодержащих соединений в фармацевтических субстанциях, биологических объектах и объектах окружающей среды. Используемые для решения данной задачи методы газовой и жидкостной хромато-масс-спектрометрии обладают рядом недостатков, включая слабое удерживание полярных соединений в обращенно-фазовой хроматографии, и термическую деградацию аналитов в процессе газохроматографического анализа. Большими перспективами в этом плане обладает сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ), предлагающая уникальные возможности для сверхбыстрого и высокоэффективного разделения [5]. Тем не менее, несмотря на быстрый темп развития аналитической СФХ с масс-спектрометрическим детектированием, теоретические основы метода до сих пор остаются недостаточно проработанными. В частности, большое значение для разработки аналитических методик имеет понимание особенностей ионизации аналитов при атмосферном давлении в ионном источнике масс-спектрометра в присутствии значительных количеств диоксида углерода, поступающего с подвижной фазой.

Эксперимент проводился с использованием хромато-масс-спектрометрической системы, состоящей из СФХ-системы Acquity UPC² (Waters, США) и тандемного масс-спектрометра с линейной ионной ловушкой 3200 QTrap (AB Sciex, Канада). Ввод дополнительного соразтворителя осуществлялся с помощью хроматографического насоса Ultimate 3000 RS Pump (Thermo Fisher Scientific, США). В качестве аналитов использовались азотсодержащие соединения различной природы, включая алифатические соединения (производные гуанидина, мочевины), различные гетероциклические соединения, в том числе пятичленные (пиррол, пиразол, триазол) и шестичленные (пиридин, пиразин, триазин), азотистые основания (цитозин, тимин).

В ходе работы изучено влияние состава и скорости подачи подвижной фазы, а также температуры и напряжения источника ионов на эффективность ионизации азотсодержащих соединений для электрораспылительной ионизации (ЭРИ) и химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД).

Установлено, что использование обоих методов ионизации (ЭРИ, ХИАД) позволяет, за редким исключением, получать интенсивные и качественные масс-спектры. Получаемые масс-спектры, в частности, паттерны фрагментации, в большинстве случаев идентичны вне зависимости от используемого метода ионизации, однако, более эффективная ионизация, как правило, достигается при использовании ионизации электрораспылением (Рис. 1).

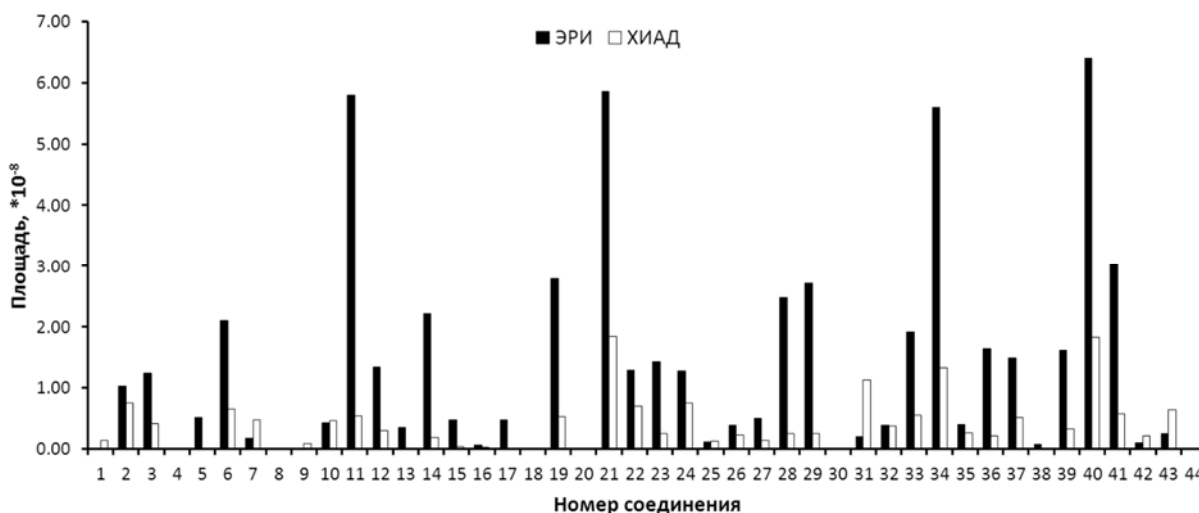


Рис. 1. Сравнение эффективности ионизации аналитов

Оба подхода к ионизации достаточно универсальны, тем не менее, в ряде случаев целесообразно учитывать природу аналита, в частности, ионизация электрораспылением более эффективна для анализа алифатических азотсодержащих соединений, а химическая ионизация показала хорошие результаты при работе с производными пиррола.

Ионизация электрораспылением более чувствительна к составу подвижной фазы, любое увеличение количества поступающего соразтворителя приведет к ухудшению эффективности ионизации. В то же время, при работе в ХИАД наблюдается менее однозначная картина – варьирование доли соразтворителя в элюенте приводит к различным эффектам в зависимости от природы аналита.

Показано, что при использовании ЭРИ температура имеет второстепенное значение, а определяющим параметром является напряжение на распыляющем капилляре. Чем ниже доля соразтворителя в подвижной фазе, тем меньшая температура и большее напряжение требуются для эффективной ионизации аналитов. С другой стороны, при использовании ХИАД главную роль играет температура, при повышении которой эффективность ионизации резко снижается вне зависимости от состава элюента.

Благодарности: Работа выполнена в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00416).

Литература:

- [1] Ansari A., Ali A., Asif M., Shamsuzzaman M. // *New Journal of Chemistry*. 2017. Vol. 41. P. 16–41.
- [2] Alfonso M., Tarraga A., Molina P. // *Tetrahedron Letters*. 2016. Vol. 57. P. 3053–3059.
- [3] Padoley K.V., Mudliar S.N., Pandey R.A. // *Bioresource Technology*. 2008. Vol. 99. P. 4029–4043.
- [4] Milyushkin A.L., Birin K.P., Matyushin D.D., Semeikin A.V., Iartsev S.D., Karneva A.E., Uleanov A.V., Buryak A.K. // *Chemosphere*. 2019. Vol. 217. P. 95–99.
- [5] Lesellier E., West C. // *Journal of Chromatography A*. 2015. Vol. 1382. P. 2–46.

OR-22

Ionization features of nitrogen-containing compounds in supercritical fluid chromatography – mass spectrometry

Ovchinnikov D.V., Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Falev D.I.

*Core Facility Centre "Arktika", Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov,
Arkhangelsk
ovchinniko-deni@yandex.ru*

Polar nitrogen-containing compounds play an important role in modern science and industry [1,2]. At the same time, these compounds show a number of negative effects, including carcinogenic and mutagenic activity [3,4]. All of the above necessitates a highly sensitive and selective determination of the indicated compounds in pharmaceutical substances, biological and environmental objects. Widely used methods of gas and liquid chromatography-mass spectrometry have a number of disadvantages, including poor retention of polar compounds in reversed-phase chromatography, and thermal degradation of analytes during gas chromatographic analysis. Supercritical fluid chromatography (SFC), which offers unique opportunities for ultrafast and highly efficient separation, has great prospects in this regard [5]. Nevertheless, despite the rapid development of analytical SFC with mass spectrometric detection, the theoretical foundations of the method not yet been fully explored. In particular, understanding the features of analytes ionization at atmospheric pressure in the mass spectrometer ion source in the presence of significant amounts of carbon dioxide supplied with the mobile phase is of great importance for the analytical procedure development.

The experiment was carried out using Acquity UPC² SFC system (Waters, Milford, USA) and a 3200 QTrap tandem mass spectrometer with a linear ion trap (AB Sciex, Concord, Canada). The additional co-solvent was added using an Ultimate 3000 RS Pump chromatographic pump (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA). Nitrogen-containing compounds of various nature were used as analytes, including aliphatic compounds (derivatives of guanidine and urea), various heterocyclic compounds, including five-membered (pyrrole, pyrazole, triazole) and six-membered (pyridine, pyrazine, triazine), nitrogenous bases (cytosine, thymine).

In the course of the work, the influence of the composition and mobile phase flow rate on the efficiency of ionization of nitrogen-containing compounds for electrospray ionization (ESI) and chemical ionization at atmospheric pressure (APCI) was studied, as well as influence of the temperature and voltage of the ion source.

It has been established that the use of both ionization methods (ESI, APCI) allows, with rare exceptions, to obtain intense and high-quality mass spectra. The resulting mass spectra, in particular the fragmentation patterns, are in most cases identical regardless of the ionization method used, however, more efficient ionization is usually achieved using electrospray ionization. (Fig. 1).

Both approaches to ionization are quite universal; nevertheless, in some cases it is advisable to take into account the nature of the analyte, in particular, electrospray ionization is more

effective for the analysis of aliphatic nitrogen-containing compounds, and atmosphere pressure chemical ionization has shown good results while working with pyrrole derivatives.

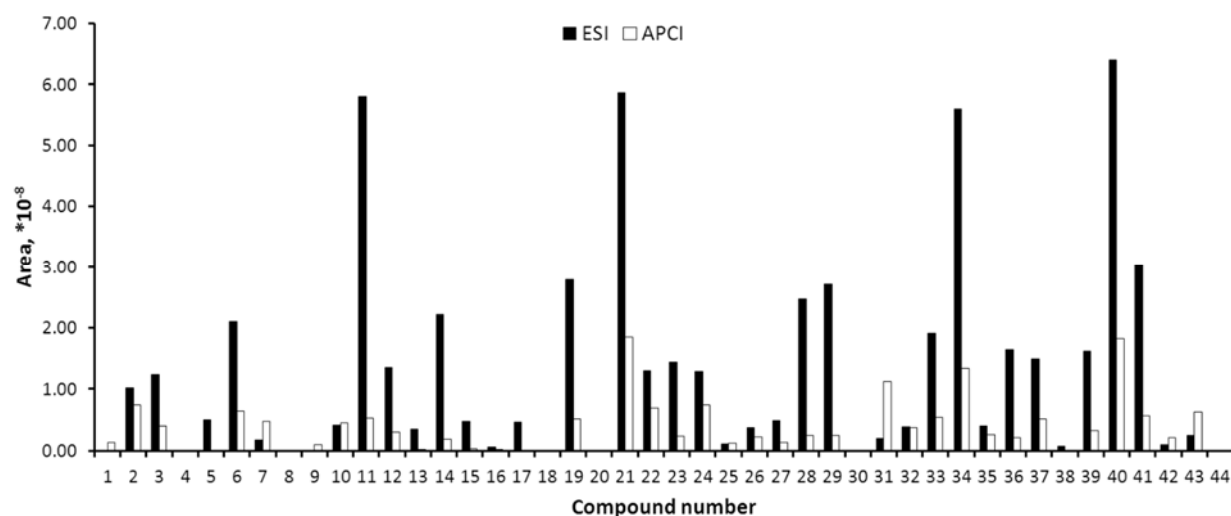


Fig. 1. Comparison of the efficiency of ionization of analytes

Electrospray ionization demonstrates increased sensitivity to the mobile phase composition, any increase in the amount of incoming cosolvent will lead to a deterioration in the ionization efficiency. At the same time, while working in APCI mode, a less unambiguous picture is observed - varying the proportion of a cosolvent in the eluent leads to different effects depending on the analyte nature.

It is shown that the temperature is of secondary importance for electrospray ionization, the determining parameter is the source voltage. The lower the proportion of co-solvent in the mobile phase, the lower the temperature and higher voltage are required for efficient ionization of analytes. On the other hand, when APCI is used, the temperature plays the main role; with an increase in this parameter, the ionization efficiency sharply decreases, regardless of the composition of the eluent.

Acknowledgement: This work was done under financial support of Russian Foundation for Basic Research (grant № 20-03-00416) using the equipment of the Core Facility Center “Arktika” of the Lomonosov Northern Arctic Federal University.

References:

- [1] Ansari A., Ali A., Asif M., Shamsuzzaman M. // *New Journal of Chemistry*. 2017. Vol. 41. P. 16–41.
- [2] Alfonso M., Tarraga A., Molina P. // *Tetrahedron Letters*. 2016. Vol. 57. P. 3053–3059.
- [3] Padoley K.V., Mudliar S.N., Pandey R.A. // *Bioresource Technology*. 2008. Vol. 99. P. 4029–4043.
- [4] Milyushkin A.L., Birin K.P., Matyushin D.D., Semeikin A.V., Iartsev S.D., Karnava A.E., Uleanov A.V., Buryak A.K. // *Chemosphere*. 2019. Vol. 217. P. 95–99.
- [5] Lesellier E., West C. // *Journal of Chromatography A*. 2015. Vol. 1382. P. 2–46.

УД-23

Поверхностное и инициированное платиной объемное горение пиридина в водяном паре и аргоне при повышенном давлении

Артамонов Д.О., Востриков А.А., Федяева О.Н.

*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия
artamonov@sniiggims.ru*

Наличие связанного азота, локализованного преимущественно в пиррольных и пиридиновых структурных фрагментах, в ископаемых топливах, биомассе и промышленных отходах, при традиционных способах их сжигания приводит к дополнительной эмиссии оксидов азота в атмосферу. Однако этого не наблюдается при окислении топлив в плотном водяном паре или сверхкритической воде из-за применения замкнутых реакционных систем и низкой температуры процесса, как правило, не превышающей 923 К [1,2]. Очевидно, что для разработки технологий, основанных на сжигании топлив в водяном паре или сверхкритической воде, необходимо выявить особенности окисления индивидуальных соединений в этих средах. Окисление ряда углеводов и гетероатомных соединений изучено нами ранее [3-6]. В докладе представлены результаты исследования горения пиридина в высокоплотных обогащенных, стехиометрических и обедненных смесях C_5H_5N/O_2 ($\rho_{py} = 0.11$ и 0.15 моль/дм³, $\rho_{O_2} = 0.71-1.18$ моль/дм³), разбавленных аргонem или водяным паром (степень разбавления $x_D = 36-65\%$ мол.), при равномерном нагреве (1 К/мин) трубчатого реактора, изготовленного из нержавеющей стали, до температуры 823 К [7]. При анализе временных зависимостей температуры и давления реакционных смесей выявлены различия в механизмах окисления пиридина при измерении температуры с помощью Pt-Rh/Pt или нихросил-нисиловой термопары, введенной в центр реакционного объема.

При окислении пиридина в среде аргона в стехиометрических смесях обнаружено, что Pt-Rh/Pt термопара каталитически влияет на окисление пиридина из-за диссоциативной адсорбции молекул кислорода и пиридина на поверхности платины [8,9]. Зарегистрированы как одиночные вспышки разной интенсивности на поверхности Pt-Rh/Pt термопары, так и вспышки, инициирующие детонацию реакционной смеси. Показано, что детонационный режим окисления обеспечивает максимальную степень выгорания пиридина и долю азота, перешедшего в N_2 . При измерении температуры реакционной смеси нихросил-нисиловой термопарой, не проявляющей каталитических свойств, доминирует поверхностное окисление на стенке реактора. При этом, уменьшение степени разбавления способствует увеличению вклада газофазного окисления, но не влияет на температуру воспламенения.

Показано, что увеличение содержания кислорода в реакционной смеси $C_5H_5N/O_2/H_2O$ приводит к интенсификации объемного горения и снижению температуры воспламенения пиридина (от 632 до 518 К), увеличению степени его выгорания (от 79.0 до 98.3% мол.) и доли азота, перешедшего в N_2 (от 11.4 до 83.0% мол.), а также инициирует появление

ударной волны в приповерхностной области Pt-Rh/Pt термопары и детонацию реакционной смеси в объеме реактора. Установлено, что увеличение плотности водяного пара приводит к уменьшению интенсивности окисления и препятствует развитию детонации вследствие его высокой теплоемкости и теплопроводности.

Из результатов масс-спектрометрического анализа следует, что в присутствии водяного пара окисление пиридина протекает через образование NH_3 в качестве основного интермедиата. Наряду с аммиаком, в составе N-содержащих продуктов зарегистрированы $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, N_2 , N_2O , нитрит и нитрат ионы. Сравнительный анализ состава водных растворов, извлеченных из реактора после окончания эксперимента, свидетельствует о том, что уменьшение плотности водяного пара и коэффициента избытка топлива способствует увеличению доли азота, перешедшего в нитраты, и, как следствие, увеличению коррозии конструкционных материалов.

Полученные результаты показывают возможность использования детонационных режимов горения, например, для обезвреживания обводнённых отходов. С другой стороны, необходимо учитывать, что неконтролируемое возникновение детонационного горения в топливных системах, содержащих металлы платиновой группы, может приводить к разрушению этих систем.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-06005.

Литература:

- [1] Queiroz J.P.S., Bermejo M.D., Mato F., Cocero M.J. // J. Supercrit. Fluids. 2015. V. 96. P. 103-113.
- [2] Rocha D.H.D., Silva R.J. // J. Clean. Prod. 2019. V.231. P. 671-682.
- [3] Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Shishkin A.V., Sokol M.Y., Kolobov F.I., Kolobov V.I. // J. Eng. Thermophys. 2016. V. 25, no 4. P. 474-484.
- [4] Fedyaeva O.N., Artamonov D.O., Vostrikov A.A. // Combust. Flame. 2019. V. 199. P. 230-240.
- [5] Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Shishkin A.V., Artamonov D.O., Sokol M.Y. // J. Eng. Thermophys. 2017. V. 26, no 4. P. 466-475.
- [6] Fedyaeva O.N., Artamonov D.O., Vostrikov A.A. // Combust. Flame. 2019. V. 210. P. 183-192.
- [7] Fedyaeva O.N., Artamonov D.O., Vostrikov A.A. // J. Eng. Thermophys. 2021. V. 30, no 2. (In Press).
- [8] Zyubin A.S., Zyubina T.S., Dobrovolskii Y.A., Volokhov V.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58, no 7. P. 803-807.
- [9] Grassian V.H., Muettterties E.L. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 5900-5907.

Surface and platinum-initiated homogeneous combustion of pyridine in the water vapor and argon media at elevated pressure

Artamonov D.O., Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N.
Kutateladze Institute of Thermophysics, Novosibirsk, Russia
artamonov@sniiggims.ru

The presence of bound nitrogen localized mainly in pyrrole and pyridine structural fragments in fossil fuels, biomass, and industrial waste at conventional combustion methods leads to additional emissions of nitrogen oxides into the atmosphere. However, this is not observed when fuels are oxidized in dense water vapor or supercritical water due to the use of closed reaction systems and low process temperature, usually not exceeding 923 K [1,2]. It is obvious that in order to develop new technologies based on the combustion of fuels in water vapor or supercritical water, it is necessary to identify combustion features of individual compounds in these media. Oxidation of a number of hydrocarbons and heteroatomic compounds was studied by us earlier [3-6]. The report presents results of studying of the pyridine combustion in high-density enriched, stoichiometric, and lean mixtures of C_5H_5N/O_2 ($\rho_{PY} = 0.11$ and 0.15 mol/dm³, $\rho_{O_2} = 0.71$ - 1.18 mol/dm³) diluted with argon or water vapor (dilution level $x_D = 36$ - 65% mol.) at the uniform heating (1 K/min) of the tubular stainless steel reactor to 823 K [7]. The analysis of the time dependences of the temperature and pressure of the reaction mixtures revealed differences in the pyridine oxidation mechanisms during temperature measurements by a Pt-Rh/Pt or nicrosil-nisil thermocouple introduced into the center of the reaction volume.

During the pyridine oxidation in the argon medium in stoichiometric mixtures, it was found that a Pt-Rh/Pt thermocouple catalytically affects the oxidation of pyridine due to the dissociative adsorption of oxygen and pyridine molecules on the platinum surface [8,9]. Both single flashes of different intensities on the surface of the Pt-Rh/Pt thermocouple and flashes initiating the reaction mixture detonation were recorded. It is shown that detonation mode of oxidation provides the maximum degree of pyridine burn-up and the maximum fraction of nitrogen converted to N_2 . When the temperature of the reaction mixture is measured with a nicrosil-nisil thermocouple that does not exhibit catalytic properties, surface oxidation on the reactor wall dominates. In this case, a decrease in the dilution level promotes an increase in contribution of gas-phase oxidation but does not affect the ignition temperature.

It is shown that an increase in the oxygen concentration in the reaction mixture $C_5H_5N/O_2/H_2O$ leads to intensification of homogeneous combustion, decrease in pyridine ignition temperature (from 632 to 518 K) and amplification of the fraction of nitrogen converted to N_2 (from 11.4 to 83.0% mol.), and also initiates appearance of a shock wave in the near-surface region of the Pt-Rh/Pt thermocouple and reaction mixture detonation in the reactor volume. It has been established that an increase in the density of water vapor leads to the depression of the oxidation

intensity and prevents the development of detonation due to its high heat capacity and thermal conductivity.

From the results of mass spectrometric analysis, it follows that in the presence of water vapor, pyridine oxidation occurs through the formation of NH_3 as the main intermediate. Along with ammonia, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, N_2 , N_2O , nitrite and nitrate ions were detected in the composition of N-containing oxidation products. Comparative analysis of the composition of aqueous solutions isolated from the reactor after the end of the experiments indicates that a decrease in the density of water vapor and the fuel equivalence ratio contributes to an increase in the fraction of nitrogen converted into nitrates, and as a consequence, to an increase in the corrosion of structural materials.

The results obtained show the possibility of using detonation combustion modes, for example, for the disposal of flooded waste. On the other hand, it should be taken into account that the uncontrolled occurrence of detonation combustion in fuel systems containing metals of platinum group can lead to the destruction of these systems.

Acknowledgment. This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, grant 18-29-06005.

References:

- [1] J.P.S. Queiroz, M.D. Bermejo, F. Mato, M.J. Cocero, J. Supercrit. Fluids 96 (2015) 103.
- [2] D.H.D. Rocha, R.J. Silva, J. Clean. Prod. 231 (2019) 671.
- [3] A.A. Vostrikov, O.N. Fedyaeva, A.V. Shishkin, M.Y. Sokol, F.I. Kolobov, V.I. Kolobov, J. Eng. Thermophys. 25(4) (2016) 474.
- [4] O.N. Fedyaeva, D.O. Artamonov, A.A. Vostrikov, Combust. Flame 199 (2019) 230.
- [5] A.A. Vostrikov, O.N. Fedyaeva, A.V. Shishkin, D.O. Artamonov, M.Y. Sokol, J. Eng. Thermophys. 26(4) (2017) 466.
- [6] O.N. Fedyaeva, D.O. Artamonov, A.A. Vostrikov, Combust. Flame 210 (2019) 183.
- [7] O.N. Fedyaeva, D.O. Artamonov, A.A. Vostrikov, J. Eng. Thermophys. 30(2) (2021) (In Press).
- [8] A.S. Zyubin, T.S. Zyubina, Y.A. Dobrovol'skii, V.M. Volokhov, Russ. J. Inorg. Chem. 58(7) (2013) 803.
- [9] V.H. Grassian, E.L. Muettterties, J. Phys. Chem. 90 (1986) 5900.

Сверхкритические спирты – восстановительная среда для S-содержащего органического сырья

*Кожевников И.В., Чибиряев А.М., Мартыанов О.Н.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
kiv@catalysis.ru*

Практическое применение сверхкритических флюидов в качестве реакционных сред становится общемировым долговременным трендом [1]. Известно, что в целях глубокой переработки тяжёлых нефтей в качестве термодеструктивной среды активно применяют сверхкритическую воду, которая, однако, даже при совместном использовании с водородом H_2 не способна увеличить вклад восстановительных химических процессов, аналогичных протекающим при гидрооблагораживании, гидрокрекинге и других подобных процессах.

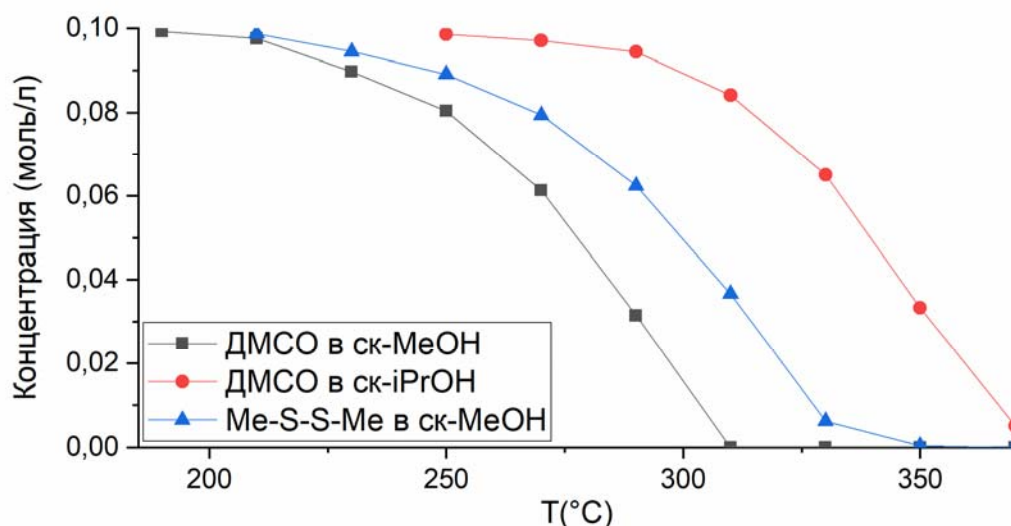
Для восстановительных процессов, способных значительно повысить соотношение Н/С в продуктах, более перспективным представляется применение сверхкритических алифатических спиртов. В частности, ранее нами было показано, что использование низших *ск*-спиртов способно не только увеличить количество гидрированных продуктов при термической обработке нефтяных асфальтенов, но и существенно снизить общее содержание в них серы, азота и кислорода [2,3]. Таким образом, было продемонстрировано, что низшие *ск*-спирты могут быть использованы для эффективной восстановительной обработки серосодержащего сырья.

Очевидно, что эффективность такого процесса в отношении серосодержащих органических соединений должна зависеть от химической природы серы в этом сырье, т.е. от того, в виде каких серосодержащих функциональных групп она там присутствует. Для прояснения этого аспекта и изучения реакционной способности серосодержащего органического сырья в сверхкритических метаноле и изопропаноле были использованы простые модельные серосодержащие вещества, в которых сера присутствует в разных степенях окисления: диметилдисульфид, тиофен, диметилсульфоксид, сульфолан, диметилсульфон и диметилсульфат.

Все реакции были проведены в проточном реакторе идеального вытеснения при давлении 100 атм в диапазоне температур 250-350°C. Было показано, что основным химическим процессом в этих условиях было восстановление серы до состояния S^{2-} , а основными продуктами восстановления являлись моно- и диалкилсульфиды. При этом выяснилось, что *ск*-спирт легче всего восстанавливает ДМСО и диметилдисульфид. Наиболее стабильными к восстановлению оказались диметилсульфат и диметилсульфон, в которых сера находится в наиболее окисленном состоянии. Тиофен также подтвердил свою химическую инертность в указанных реакционных условиях: наблюдалось образование следовых количеств гидрированных продуктов раскрытия ароматического кольца тиофена.

Детальное изучение продуктов превращений позволило построить кинетические кривые конверсии серосодержащих модельных соединений и образования продуктов в

зависимости от температуры. Использование дейтерированного ДМСО-D₆ позволило установить строение промежуточных соединений и подтвердить ступенчатость восстановления исходной серы до состояния S²⁻. Большинство наблюдаемых превращений следует трактовать как результат безводородного гидрирования или безводородного восстановления.



Таким образом, в ходе выполненного исследования была изучена способность низших ск-спиртов химически модифицировать разные серосодержащие функции органических молекул, включая процессы их безводородного восстановления. Дополнительно был прояснён состав основных продуктов превращений в ск-спиртах, что позволяет прогнозировать химическое поведение различного серосодержащего органического сырья в указанных реакционных условиях. В частности, полученные экспериментальные данные указывают на наличие в строении нефтяных асфальтенов именно таких серосодержащих функциональных групп, которые оказываются чувствительными к воздействию сверхкритических спиртов.

Полученные результаты имеют высокое практическое значение для создания новых химических процессов и технологий переработки серосодержащего органического сырья.

Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А21-121011390053-4) и РФФИ (проект № 18-29-06022).

Литература:

- [1] Алексеев Е.С. и др. Сверхкритические флюиды в химии // Успехи химии, 2020, 89 (12), 1337–1427. DOI: 10.1070/RCR4932
- [2] Chibiryayev A.M., Kozhevnikov I.V., Shalygin A.S., Martyanov O.N. // Energy Fuel. 2018. V.32. N2. P.2117-2127. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b01630
- [3] Chibiryayev A.M., Kozhevnikov I.V., Martyanov O.N. // Catalysis Today. 2019. V.329. P.177-186. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.10.066

Supercritical alcohols are a reductive reaction medium for S-containing organic substances

Kozhevnikov I.V., Chibiryayev A.M., Martyanov O.N.
Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia
kiv@catalysis.ru

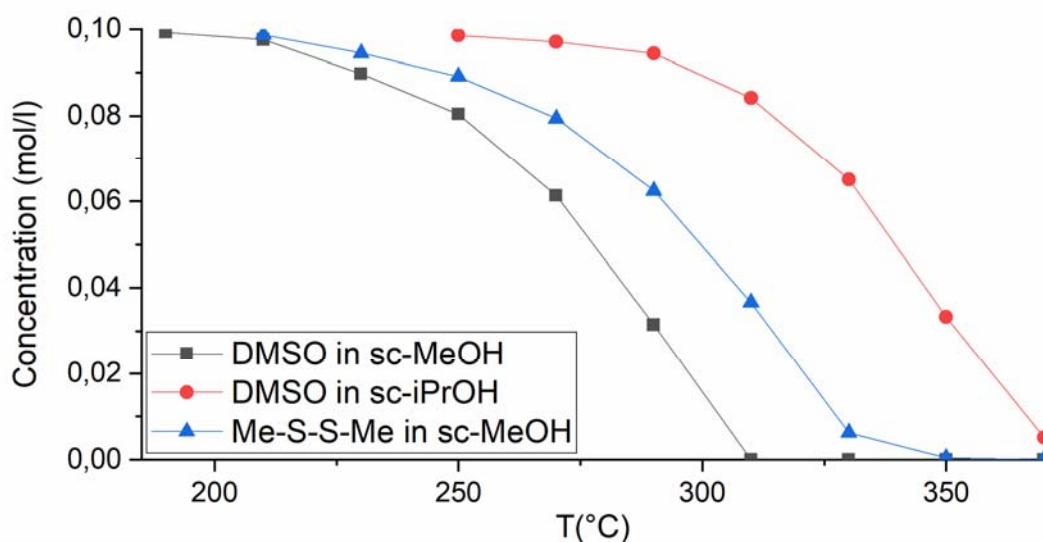
Practical application of supercritical fluids as a reaction medium becomes a worldwide long-term trend [1]. For the purpose of deep processing of heavy oils, supercritical water is known to be intensively used as a thermdestructive reaction medium, which, even together with hydrogen H₂, is not able to increase the contribution of reductive chemical processes similar to those occurring during hydrotreating, hydrocracking and other related processes.

For reduction processes accompanied by significantly increasing the H/C ratio in the products, the use of supercritical aliphatic alcohols (*sc*-alcohols) seems to be much promising. In particular, earlier during a thermal treatment of petroleum asphaltenes, we have shown that the use of lower *sc*-alcohols can increase the amount of hydrogenated products together with significant decrease of the total content of sulfur, nitrogen and oxygen elements [2, 3]. Thus, it was demonstrated that lower *sc*-alcohols can be used for effective reductive treatment of sulfur-containing substances.

It is obvious that the efficiency of this process related to sulfur-containing organic compounds should depend on the chemical nature of the sulfur functionality, i.e. which form is this sulfur-containing functional group there. To study the reactivity of different sulfur-containing organic substances in *sc*-methanol or *sc*-isopropanol, we used simple model sulfur-containing compounds in which sulfur is in different oxidation states: dimethyl disulfide, thiophene, dimethyl sulfoxide, sulfolane, dimethyl sulfone, and dimethyl sulfate.

All reactions were carried out in a continuous-flow reactor at constant 100 atm in a temperature range of 250-350°C. It was shown that the main chemical process under these conditions was the reduction of sulfur to the state S⁻², and the main products were mono- and dialkyl sulfides. At the same time, it turned out that both DMSO and dimethyl disulfide react faster in *sc*-alcohol than other compounds. Dimethyl sulfate and dimethyl sulfone were the most chemically inert, and sulfur functionality of its is in the most oxidized state. Thiophene confirmed its chemical inertness under the reaction conditions: the formation of trace amounts of hydrogenated products was observed.

A detailed study of reaction products was done and kinetic curves of conversion were plotted. Yield vs. temperature dependence was established. The deuterated *DMSO-D₆* made it possible to establish the structure of many intermediate compounds and to confirm the step-by-step reduction of the initial sulfur functionality to the S⁻² state. Most of the observed reactions should be considered as a result of hydrogen-free hydrogenation or hydrogen transfer reaction.



Thus, during the study, the ability of lower *sc*-alcohols to chemically modify various sulfur-containing functionalities of organics including the processes of their hydrogen-free reduction was studied. In addition, a chemical composition of the products was studied in *sc*-alcohols medium. This result allows predicting the chemical behavior of various sulfur-containing organic substances under the reaction conditions used. In particular, the experimental data obtained confirm the presence of such sulfur-containing functional groups in petroleum asphaltene molecules and these functionalities are sensitive to supercritical alcohols treatment.

The results obtained are of high practical importance for the development of new chemical processes and technologies for processing sulfur-containing organic feedstock.

Acknowledgments:

This work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state assignment of the Institute of Catalysis SB RAS (project № AAAA-A21-121011390053-4) and the Russian Foundation for Basic Research (project № 18-29-06022).

Literature:

- [1] E.C. Alekseev *et al.* Supercritical fluids in chemistry // Russ. Chem. Rev., 2020, 89 (12), 1337–1427. DOI: 10.1070/RCR4932
- [2] Chibiryayev A.M., Kozhevnikov I.V., Shalygin A.S., Martyanov O.N. // Energy Fuel. 2018. V.32. N2. P.2117-2127. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b01630
- [3] Chibiryayev A.M., Kozhevnikov I.V., Martyanov O.N. // Catalysis Today. 2019. V.329. P.177-186. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.10.066

Получение аэрогелей и наночастиц оксидов металлов в сверхкритическом CO_2

Эльманович И.В.^{1,2}, Зефилов В.В.^{1,2}, Галлямов М.О.^{1,2}

1 – ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
физический факультет, Москва, Россия

2 – ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской
академии наук (ИНЭОС РАН), Москва, Россия

elmanovich@polly.phys.msu.ru

В работе рассматривается процесс формирования наночастиц и аэрогелей оксидов металлов в процессе термического разложения карбониллов соответствующих металлов в обогащенном кислородом сверхкритическом CO_2 . Сверхкритический флюид выступает в роли растворителя, а молекулярный кислород – в роли окислителя. Получены материалы на основе оксидов марганца, железа, кобальта и вольфрама (фотографии материалов представлены на рис. 1), их микроструктура исследована методами ПЭМ и СЭМ, особенности пористой структуры изучены с применением низкотемпературной адсорбции азота [1].

Показано, что все исследуемые материалы состоят из монодисперсных наночастиц, размер которых варьируется в зависимости от типа металла – для FeO_x и MnO_x размеры наночастиц лежат в диапазоне от 5 нм до 10 нм, для CoO_x – от 5 нм до 15 нм и для WO_x – от 10 до 25 нм. Удельные площади поверхности также значительно различаются – от $170 \text{ м}^2/\text{г}$ для оксида марганца до $10 \text{ м}^2/\text{г}$ для оксида кобальта.

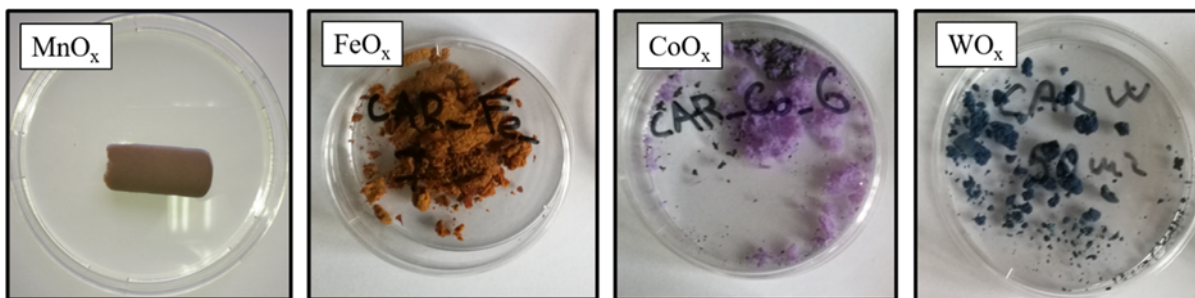


Рис. 1. Фотографии оксидов металлов, полученных при термическом разложении карбониллов соответствующих металлов в обогащенном кислородом CO_2 .

Рассматриваемый метод открывает интересные возможности и для получения новых композитных материалов. Так, при проведении процесса в присутствии углеродного аэрогеля (УА), нуклеация и рост наночастиц оксидов происходит в порах УА, в результате чего формируется гибридный аэрогель. В работе получены аэрогели $MnO_x@CA$ и $FeO_x@CA$, приведены данные ПЭМ и СЭМ, а также данные анализа изотерм адсорбции азота.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-06036. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2020-794).

Литература:

[1] Elmanivich I.V., Zefirov V.V., Glotov I.D., Sizov V.E., Kharitonova E.P., Korlyukov A.A., Pastukhov A.A., Gallyamov M.O. // Journal of Nanoparticles Research, принято к публикации.

Synthesis of metal oxide aerogels and nanoparticles in supercritical CO₂

Elmanovich I.V.^{1,2}, Zefirov V.V.^{1,2}, Gallyamov M.O.^{1,2}

1 – Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

2 – A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia

elmanovich@polly.phys.msu.ru

The work presents a study of formation of nanoparticles and aerogels of metal oxides in the process of thermal decomposition of carbonyls of the corresponding metals in oxygen-enriched supercritical CO₂. Supercritical fluid acts as a solvent, and molecular oxygen acts as an oxidizing agent. Materials based on oxides of manganese, iron, cobalt, and tungsten were obtained (photographs of the materials are shown in Fig. 1), their microstructure was studied by means of TEM and SEM, and the features of the porous structure were examined using low-temperature nitrogen adsorption [1]. We demonstrate that all the materials under study consist of monodisperse nanoparticles, the size of which varies depending on the type of metal - for FeO_x and MnO_x, the nanoparticle sizes are in the range from 5 nm to 10 nm, for CoO_x - from 5 nm to 15 nm, and for WO_x - from 10 nm to 25 nm. Specific surface areas also vary significantly, from 170 m²/g for manganese oxide to 10 m²/g for cobalt oxide.

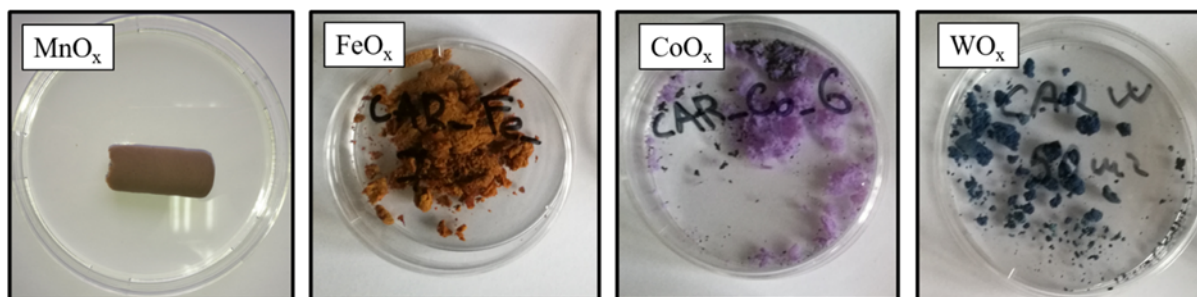


Рис. 1. Photographs of the metal oxides obtained by thermal decomposition of the corresponding carbonyls in oxygen-enriched sc CO₂

The method opens interesting opportunities for the synthesis of new composite materials. For example, when the process is carried out in the presence of a carbon aerogel (CA), the nucleation and growth of oxide nanoparticles occur in the pores of the CA, which results in the formation of a hybrid aerogel. In this work, MnOx@CA and FeOx@CA aerogels were obtained, TEM and SEM data, as well as data from the analysis of nitrogen adsorption isotherms are presented.

Acknowledgment: This work was supported by RFBR, grant №18-29-06036. We acknowledge funding from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement No. 075-15-2020-794).

References:

[1] Elmanivich I.V., Zefirov V.V., Glotov I.D., Sizov V.E., Kharitonova E.P., Korlyukov A.A, Pastukhov A.A., Gallyamov M.O. // Journal of Nanoparticles Research, принято к публикации.

УД-26

Влияние ZrO_2 на показатель преломления прозрачных ZrO_2 - SiO_2 аэрогелей

Шалыгин А.С.¹, Катцын А.А.², Барняков А.Ю.², Данилюк А.Ф.¹, Мартьянов О.Н.¹

1 – *Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*

2 – *Институт ядерной физики СО РАН*

shas@catalysis.ru

Аэрогель - классический наноматериал, состоящий из частиц размером в несколько нанометров (например, аморфных наночастиц диоксида кремния), соединенных в цепочки, образующие хаотическую пористую структуру с размером пор от нескольких до сотен нанометров. Аэрогели обладают рядом уникальных свойств и характеристик: чрезвычайно низкая теплопроводность (лучший теплоизоляционный материал, устойчивый к высоким температурам), низкая плотность и высокая пористость (легчайшее синтетическое твердое тело с высокой удельной поверхностью), оптические свойства (низкий коэффициент преломления индекс, прозрачность), акустические характеристики (наименьшая скорость звука) и т. д. В то же время, несмотря на огромные усилия, затрачиваемые во всем мире на исследования и разработку материалов на основе аэрогелей, их использование в реальных промышленных химических процессах все еще ограничено. В настоящее время материалы на основе аэрогелей широко используются только в двух областях: для теплоизоляции и в экспериментах по физике высоких энергий и ядерной физике в качестве излучателей для черенковских детекторов.

Черенковское излучение генерируется, когда скорость заряженной частицы, движущейся через материал, превышает скорость света c/n в этом материале (c - скорость света в вакууме, n - показатель преломления материала). Прозрачные газы и конденсированные материалы (то есть жидкости и твердые тела), а также аэрогели могут использоваться в качестве черенковского излучателя в зависимости от диапазона скоростей, ожидаемого в конкретном эксперименте с высокими энергиями. Аэрогели из SiO_2 занимают промежуточное положение в шкале показателя преломления (1,13–1,007), находясь между жидкостями (вода - 1,33) и газами (фреон 114–1,0014, CO_2 при 10 атм. - 1,0043). Эта особенность аэрогелей дает ряд преимуществ перед жидкостями и газами для использования в черенковских детекторах: нет необходимости в высоких давлениях; блоки компактны, удобны и просты в эксплуатации.

Несмотря на большое количество историй успеха, существует постоянная потребность в дальнейшем развитии высокопроизводительных детекторов. Усовершенствованная идентификация частиц необходима для успешной реализации широкой программы физики, особенно для поиска «новой физики» и изучения редких процессов. Для этого блоки аэрогеля должны иметь показатель преломления $> 1,05$. Аэрогель с показателем преломления $n = 1.05$ способен обеспечить μ/π -разделение в диапазоне импульсов от 400

МэВ/с. Применение аэрогеля с $n = 1.07$ могло бы помочь расширить способность разделения μ/π в области низких импульсов с 275 МэВ/с [1].

Разработка передовых методов увеличения показателя преломления аэрогелей актуальна и является большой проблемой, поскольку ее решение открывает возможность создания высокопроизводительного черенковского детектора, необходимого для глубокого понимания мира элементарных частиц. В данной работе мы предлагаем увеличить показатель преломления аэрогеля SiO_2 , введя другой компонент с более высоким показателем преломления, чем SiO_2 .

Показатель преломления стекла SiO_2 можно увеличить за счет введения диоксида циркония (ZrO_2). Известно, что ZrO_2 и циркон (ZrSiO_4) имеют высокие показатели преломления 2,23 и 1,9 соответственно, что заметно выше, чем у SiO_2 (1,46).

В данной работе золь-гель методом синтезированы блоки высокопрозрачного аэрогеля $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ с различным содержанием и плотностью ZrO_2 [2]. Впервые показана возможность введения ZrO_2 в SiO_2 аэрогель без значительного ухудшения оптических характеристик материала. Образцы аэрогелей исследовались несколькими методами, включая УФ-видимую, НПВО-ИК-Фурье спектроскопию и адсорбцию азота, показатель преломления определяли с помощью пучка электронов на установки ВЭПП-4М. Было показано, что добавление ZrO_2 в SiO_2 аэрогель увеличивает показатель преломления без увеличения плотности аэрогеля (рис. 1). Впервые продемонстрирована возможность получения высокопрозрачных блоков $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ аэрогеля с приемлемыми оптическими характеристиками для излучателя черенковских детекторов. Такой результат позволяет достичь высоких показателей преломления при производстве блоков аэрогеля для черенковских детекторов, что увеличивает их производительность.

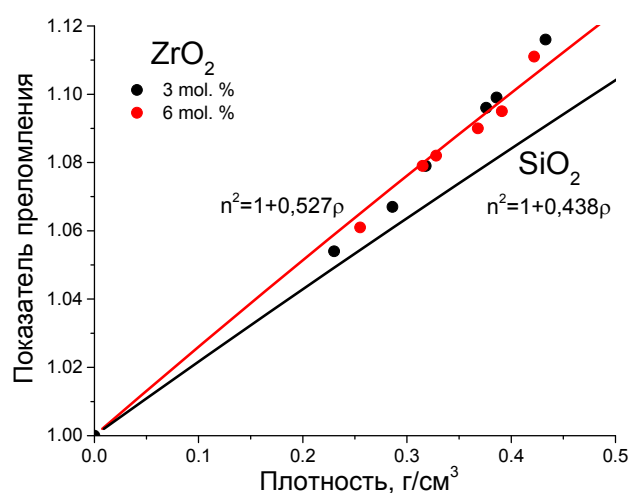


Рис. 1. Зависимость показателя преломления от плотности для $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ аэрогелей с содержанием ZrO_2 3 и 6 мол. % (черная и красная точки). Черная линия - эмпирическая зависимость показателя преломления от плотности для блоков SiO_2 аэрогеля.

Благодарности: Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 075-15-2019-1876) и поддержана Российским фондом фундаментальных исследований и Новосибирской областью (19-43-543017).

Литература:

[1] A.Y. Barnyakov et al, J. Instrum., 15 (2020), p. C04032

[2] A.S. Shalygina, A.A. Katcin, A.Yu. Barnyakovb, A.F. Daniluk, O.N. Martyanov, Ceramics International 2021 in press <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.093>

The impact of ZrO₂ on refractive index of transparent ZrO₂-SiO₂ aerogels

Shalygin A.S.¹, Katcin A.A.², Barnyakov A.Yu.², Danilyuk A.F.¹, Martyanov O.N.¹

1 – Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia

2 – Budker Institute of Nuclear Physics, Novosibirsk, Russia

shas@catalysis.ru

Aerogel is a classic nanomaterial composed of few nanometers particles (for example, amorphous nanoparticles of silica) connected in chains forming a chaotic porous structure with pore sizes from several to hundreds of nanometers. Aerogels have a number of unique properties and characteristics: extremely low thermal conductivity (the best thermal insulation material, resistant to high temperatures), low density and high porosity (the lightest synthetic solid with high specific surface area), outstanding optical properties (low refractive index, transparency), acoustic characteristics (lowest speed of sound), etc. At the same time, despite the great efforts spent worldwide for the research and development of the aerogel-based materials, their usage in real industrial chemical processes is still limited. At present, aerogel-based materials are widely used in two areas only: for thermal insulation and in high-energy and nuclear physics experiments as a radiators for Cherenkov detectors.

Cherenkov radiation is generated when the velocity of a charged particle moving through a material exceeds the velocity of light c/n in this material (c is the velocity of light in vacuum, n - refractive index of the material). Transparent gases and condensed materials (i.e., liquids and solids), as well as aerogels, can be used as the Cherenkov radiator depending on the velocity range expected in a particular high-energy experiment. SiO₂ aerogels occupy an intermediate position in the refractive index scale (1.13–1.007) laying between liquids (water - 1.33) and gases (freon 114–1.0014, CO₂ at 10 at m. - 1.0043). This feature of aerogels gives several advantages over liquids and gases to use in Cherenkov detectors: there is no need for high pressures; the blocks are compact, convenient and easy to operate.

In spite of a large number of success stories there is permanent demand for further development of high-performance detectors. The advanced particle identification is essential for the successful realization of the broad physics program especially for search of “new physics” and study of rare processes. For this, aerogel blocks must have a refractive index >1.05 . Aerogel with refractive index $n = 1.05$ is able to provide μ/π -separation in momenta range from 400 MeV/c. The application of aerogel with $n = 1.07$ could help to extend μ/π -separation capability in low momenta region from 275 MeV/c [1].

The development of advanced methods for increasing the refractive index of aerogels are relevant and big challenge, because its solving opens up the possibility to create high-performance Cherenkov detector necessary for deep insight into elementary particle world. In this work, we propose to increase the refractive index of a SiO₂ aerogel by introducing another component with a higher refractive index than SiO₂.

The refractive index of SiO₂ glass can be increased by the introduction of zirconia (ZrO₂). It is known that ZrO₂ and zircon (ZrSiO₄) have high refractive indices of 2.23 and 1.9, respectively, which is noticeably higher than that for SiO₂ (1.46).

In this work, highly transparent ZrO₂–SiO₂ aerogel blocks with different ZrO₂ content and density were synthesized using the sol-gel method [2]. The possibility of introducing ZrO₂ into a SiO₂ aerogel without considerable decline of the optical characteristics of the material was shown for the first time. Aerogel samples were studied by several techniques including UV–Vis, ATR-FTIR spectroscopy and nitrogen adsorption, the refractive index was determined using beam tests (“Extracted beams” of the VEPP-4M complex). It was shown that the addition of ZrO₂ to SiO₂ aerogel increases the refractive index without increasing of the aerogel density (Fig. 1). For the first time, the possibility of obtaining highly transparent ZrO₂–SiO₂ aerogel blocks with acceptable optical characteristics for radiator in Cherenkov detectors has been demonstrated. This result makes it possible to achieve high refractive indices in the production of aerogel blocks for Cherenkov detectors to increase their performance.

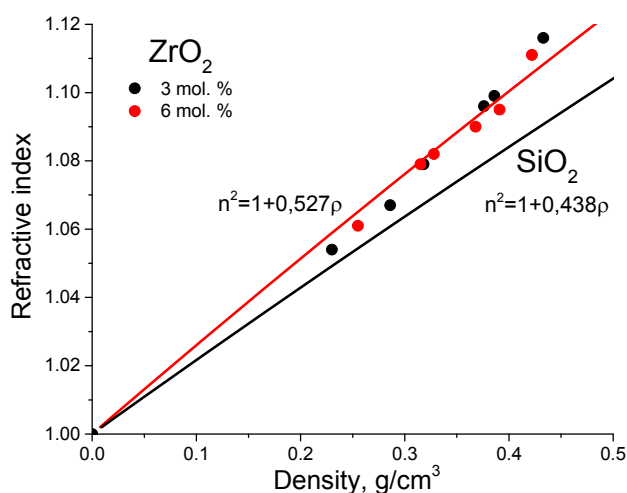


Fig. 1. Dependence of the refractive index on the density for ZrO₂–SiO₂ aerogels with ZrO₂ content of 3 and 6 mol. % (black and red points). The black line is the empirical dependence of the refractive index on density for SiO₂ aerogel blocks.

Acknowledgement. This work was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (grant number 075-15-2019-1876) and supported by Russian Foundation for Basic Research and Novosibirsk region (19-43-543017).

References:

- [1] A.Y. Barnyakov, M.Y. Barnyakov, M.S. Belozyorova, V.S. Boborovnikov, A.R. Buzykaev, A.F. Danilyuk, A.A. Katcin, S.A. Kononov, E.A. Kravchenko, I.A. Kuyanov, A.P. Onuchin, I.V. Ovtin, I.M. Plekhov, N.A. Podgornov, G.P. Razuvaev, K.Y. Todyshev, V.S. Vorobyev *J. Instrum.*, 15 (2020), p. C04032
- [2] A.S. Shalygina, A.A. Katcin, A.Yu. Barnyakov, A.F. Daniluk, O.N. Martyanov, *Ceramics International* 2021 in press <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.093>

Интенсификация процесса сверхкритической сушки

Худеев И.И., Лебедев А.Е., Меньшутина Н.В.

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

E-mail: illarionkhudeev@mail.ru

Одним из приоритетных направлений развития науки и технологий Российской Федерации является разработка новых функциональных мезо- и макропористых материалов с заданными свойствами и композиции на их основе. Одним из наиболее ярких примеров мезо- и макропористых тел являются аэрогели. Аэрогели обладают развитой площадью удельной поверхности, высокой пористостью и низкой плотностью. Благодаря этим свойствам аэрогели находят широкое применение в различных областях. Процесс получения аэрогелей состоит из двух основных этапов: получение геля и сверхкритическая сушка. Проведение процесса сверхкритической сушки с использованием диоксида углерода в качестве сушильного агента можно разделить на следующие этапы: загрузка аппарата и его герметизация, набор давления, вытеснение растворителя из свободного объема аппарата, диффузионное замещение растворителя в порах геля на сверхкритический диоксид углерода, сброс давления, разгрузка аппарата. Следует отметить, что процесс сверхкритической сушки является технологически сложным, наукоемким, энерго- и ресурсозатратным. Поэтому одной из наиболее важных задач является интенсификация данного процесса с целью сокращения как капитальных, так и эксплуатационных расходов при производстве аэрогелей.

Можно выделить две области методов интенсификации процесса сверхкритической сушки: режимно-технологические и аппаратно-конструктивные (рисунок 1).



Рис. 1. Методы интенсификации процесса сверхкритической сушки

В рамках данных исследований использовались два подхода для интенсификации процесса сверхкритической сушки: (I) оптимизация режимно-технологических параметров

(расхода диоксида углерода, температуры и давления); (II) применение высокочастотных ультразвуковых колебаний.

Оптимизация параметров позволяет повысить интенсивность как конвективного, так и диффузионного массопереноса. Расход диоксида углерода вносит основной вклад в интенсивность конвективного транспорта в свободном объеме аппарата и в пограничном слое высушиваемого материала. Показано, что увеличение расхода диоксида углерода приводит к уменьшению времени этапа вытеснения растворителя из свободного объема аппарата. Влияние таких параметров как давление и температура вносят основной вклад в интенсивность диффузионного транспорта внутри пористой структуры высушиваемого материала. Показано, что увеличение температуры и уменьшение давления процесса приводит к сокращению времени сушки, а именно этапа диффузионного замещения растворителя в порах геля на сверхкритический диоксид углерода. Данные изменения связаны с увеличением скорости диффузии растворителя в пористой структуре материала.

Второй подход интенсификации подразумевает использование режимно-технологического метода – наложение полей с определенными изменениями аппаратурно-технического оформления установки, то есть применением аппаратурно-конструктивного метода – использование внешних источников энергии. Для реализации этого подхода была разработана экспериментальная установка с аппаратом высокого давления объемом 22 мл. Показано, что наложение высокочастотных ультразвуковых колебаний частотой 35 кГц и мощностью 100 Вт позволяет значительно сократить продолжительность процесса сверхкритической сушки до 25 %.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России, проект № FSSM-2020-0003.

Intensification of the supercritical drying process

Khudeev I.I., A.E. Lebedev, N.V. Menshutina

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

E-mail: illarionkhudeev@mail.ru

One of the important directions in the development of science and technology of the Russian Federation is the production of new functional meso- and macroporous materials with tailor-made properties and compositions based on them. One of the most striking examples of meso- and macroporous materials is aerogels. Aerogels have a large specific surface area, high porosity, and low density. Due to these properties, aerogels are widely used in various fields. The aerogel production process consists of two main stages: gel production and supercritical drying. The supercritical drying process using carbon dioxide as a drying agent can be divided into the following stages: loading the apparatus and its sealing, pressurization, displacement of solvent from the free volume of the apparatus, diffusion replacement of solvent from the pores of the gel to the supercritical carbon dioxide, depressurization, unloading of the apparatus. It should be noted that the supercritical drying process is technologically complex, science-intensive, energy- and resource- consuming. Therefore, one of the most important tasks is to intensify this process in order to reduce both capital and operating costs in the production of aerogels.

Two areas of methods for intensifying the supercritical drying process can be distinguished: operating-technological and instrumental-constructive (Figure 1).

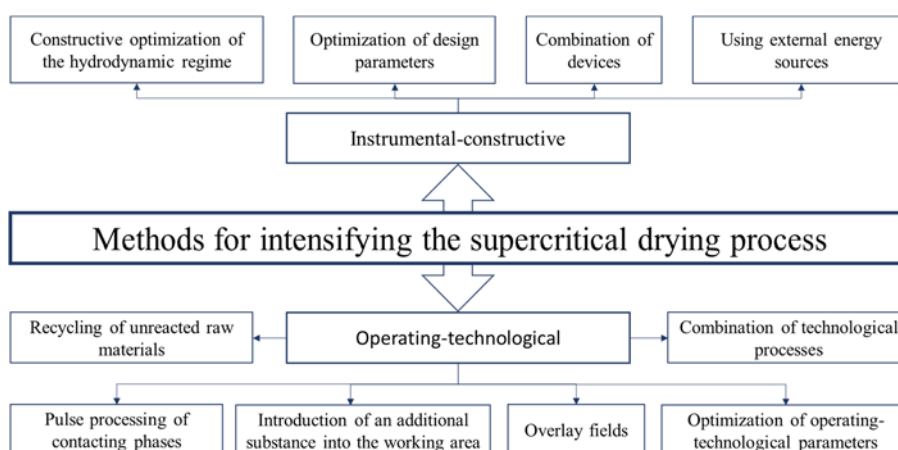


Fig. 1. Methods for intensifying the supercritical drying process

Within the framework of this work, two approaches were used to intensify the supercritical drying process: (I) optimization of operating-technological parameters (carbon dioxide flowrate, temperature and pressure); (II) the use of high-frequency ultrasonic vibrations.

Optimization of the parameters makes it possible to increase the intensity of both convective and diffusional mass transfer. Carbon dioxide flow rate makes the main contribution to the

intensity of convective transport in the free volume of the apparatus and in the boundary layer of the material being dried. It is shown that an increase in carbon dioxide flow rate leads to a decrease in the time of the stage of displacing the solvent from the free volume of the apparatus. The influence of such parameters as pressure and temperature make the main contribution to the intensity of diffusion transport within the porous structure of the material to be dried. It is shown that an increase in the temperature and a decrease in the pressure of the process leads to a reduction in the drying time, namely, the stage of diffusion replacement of the solvent in the pores of the gel with supercritical carbon dioxide. These changes are associated with an increase in the rate of solvent diffusion in the porous structure of the material.

The second approach of intensification involves the use of a regime-technological method - the imposition of fields with certain changes in the hardware and technical design of the installation, that is, the use of the instrumental-constructive method – the use of external energy sources. To implement this approach, an experimental setup with a 22 ml high-pressure apparatus was developed. It is shown that the imposition of high-frequency ultrasonic vibrations with a frequency of 35 kHz and a power of 100 W can significantly reduce the duration of the supercritical drying process by up to 25%.

Acknowledgement. The research was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, grant FSSM-2020-0003.

Получение и свойства аэрогелей Al_2O_3 и алюмината кальция

Бедило А.Ф., Ильина Е.В.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

abedilo@bk.ru

Аэрогелями называют материалы, синтезированные золь-гель методом с последующей сверхкритической сушкой. В сверхкритических условиях отсутствует граница раздела фаз жидкость-газ, приводящая к коллапсу структуры геля при обычной сушке. Аэрогели оксидов металлов имеют высокую удельную поверхность, маленький размер кристаллитов, необычную морфологию, хорошие адсорбционные свойства, и широко исследовались в качестве деструктивных сорбентов [1] и для различных каталитических приложений [2]. Эта работа посвящена синтезу и исследованию аэрогелей Al_2O_3 и алюминатов кальция.

Аэрогели готовили с использованием смеси метилата кальция, полученного растворением кальция в метаноле, и изопропилата алюминия в изопропанол, взятых в желаемом соотношении. Затем прибавляли стехиометрическое или избыточное количество воды, растворенной в изопропанол. Получающийся гель старили в течении ночи и подвергали сверхкритической сушке в автоклаве при 270°C и прокалке на воздухе.

Удельная поверхность аэрогелей Al_2O_3 после сверхкритической сушки и прокалки при 500°C обычно составляла $600\text{--}700\text{ м}^2/\text{г}$. В спектрах РФА не наблюдалось четко выраженных пиков, что указывает на то, что аэрогели оставались рентгеновски аморфными даже после прокалки. Аэрогели сульфатированного Al_2O_3 синтезировали по аналогичной процедуре с использованием серной кислоты в качестве модификатора. Удельные поверхности аэрогелей сульфатированного Al_2O_3 после прокалки при температуре 600°C , обычно необходимой для синтеза активных кислотных катализаторов, составляли около $600\text{ м}^2/\text{г}$.

Уникальные химические и электрофизические свойства алюмината кальция со стехиометрией $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (С12А7) и фазой майенита обусловлены стабильной катионной решеткой $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ и изменяемой анионной подрешеткой 4X^- . Особенно интересны материалы с $\text{X}^- = \text{O}^-$, способные поставлять активный кислород в химических и каталитических реакциях окисления. Удельная поверхность аморфного гидроксида С12А7 после сверхкритической сушки достигала $450\text{ м}^2/\text{г}$. После прокалки при 500°C удельная поверхность аэрогелей С12А7 достигала $330\text{ м}^2/\text{г}$ и в 4 раза превышала поверхность нанокристаллического С12А7, полученного в водной среде. В работе также установлено, что увеличение количества воды, используемой для гидролиза, в 5 раз от стехиометрического количества приводит к кристаллизации фазы майенита уже в автоклаве (ОКР 20 нм) и позволяет получать образцы майенита с удельной поверхностью около $100\text{ м}^2/\text{г}$.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-03-00834.

Литература:

[1] Ilyina E.V., Mishakov I.V., Vedyagin A.A., Bedilo A.F., Klabunde K.J. // Micropor. Mesopor. Mater. 2013. V. 175, P. 76-84.

[2] Shuvarakova E.I., Bedilo A.F., Chesnokov V.V., Kenzhin R.M.. // Top. Catal. 2018. V. 61, P. 2035-2041.

OR-28

Synthesis and properties of Al₂O₃ and calcium aluminate aerogels

Bedilo A.F., Ilyina E.V.

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

abedilo@bk.ru

Aerogels are materials obtained by a sol-gel process followed by supercritical drying. Under supercritical conditions, the liquid-vapor interface that produces the collapse of the initial gel framework during conventional drying is eliminated. Metal oxides aerogels are known to have high surface areas, small crystallite sizes, unusual morphology, enhanced adsorption properties and have been extensively studied for their use as destructive adsorbents [1] and for different catalytic applications [2]. Current study was devoted to the synthesis and characterization of Al₂O₃ and calcium aluminate aerogels.

The aerogels were prepared using a mixture of calcium methoxide prepared by dissolving calcium metal in methanol and aluminum isopropoxide in isopropanol taken in the desired ratio. Then, a stoichiometric or excess amount of hydrolysis water dissolved in isopropanol was added. The resulting gel was aged overnight and subjected to supercritical drying in an autoclave at 270°C followed by calcination in air.

Specific surface areas of alumina aerogels after supercritical drying and activation in at 500°C was typically between 600 and 700 m²/g. XRD data did not show any clear peaks indicating that the aerogels even after calcination remained amorphous to x-rays. Sulfated alumina aerogels were synthesized by a similar procedure with sulfuric acid used as a modifying agent. The surface areas of the sulfated alumina aerogels after calcination at 600°C usually required to make active acid catalysts were about 600 m²/g.

Unique chemical and electrophysical properties of calcium aluminate with 12CaO•7Al₂O₃ stoichiometry (C12A7) and mayenite phase are due to the presence of a stable cation framework [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺ and changeable anion sublattice 4X⁻. Particularly interesting are materials with X⁻ = O⁻ that supply reactive radical anions in chemical and catalytic oxidation reactions. The surface area of amorphous C12A7 hydroxide obtained after drying under supercritical conditions was as high as 450 m²/g. After calcination at 500 °C the surface area of the C12A7 aerogel reached 330 m²/g and exceeded that of nanocrystalline C12A7 prepared in aqueous solution by a factor of 4. It was also found that an increase of the amount of water used for hydrolysis by a factor of 5 over the stoichiometric ratio led to crystallization of the mayenite phase already in the autoclave with the crystallite size 20 nm yielding mayenite samples with specific surface area about 100 m²/g.

Acknowledgement. This study was partially supported by the Russian Foundation for Basic Research, grant 19-03-00834.

References:

- [1] Ilyina E.V., Mishakov I.V., Vedyagin A.A., Bedilo A.F., Klabunde K.J. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2013. V. 175, P. 76-84.
- [2] Shuvarakova E.I., Bedilo A.F., Chesnokov V.V., Kenzhin R.M.. // *Top. Catal.* 2018. V. 61, P. 2035-2041.

Сверхкритические флюидные технологии в получении и анализе фармацевтических субстанций синтетического и природного происхождения

Базарнова Н.Г., Микушина И.В., Минаков Д.В., Царев В.Н., Захарченко А.В., Геньш К.В.,
Чепрасова М.Ю., Кушнир Е.Ю.

ФГБОУ ВО Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия
bazarnova@chem.asu.ru

Одним из требований терапии является использование лекарственных веществ синтетического или природного происхождения с минимумом побочных действий.

Многие субстанции - оптически активны, но высокий терапевтический эффект как правило, проявляет один энантиомер, а для приготовления лекарственных средств используют их рацемические смеси. Оптически чистые субстанции либо получают асимметрическим синтезом (очень дорого и трудоемко), либо в процессе хирального разделения, то есть очистки субстанций в виде рацемических смесей от неэффективного энантиомера [1].

Природные вещества растительного происхождения, особенно широко востребованные фармацией, также часто используют в виде смесей веществ, проявляющих несогласованное или взаимоисключающее физиологическое действие. Актуальной является проблема получения субстанций со строго определенным составом, не содержащих остаточных растворителей, с сохраненной молекулярной и надмолекулярной структурой и свойствами.

Актуальность научных исследований, направленных на решение проблемы получения фармацевтических субстанций синтетического и природного происхождения с прогнозируемыми по составу и строению свойствами, а, следовательно, и направленному физиологическому действию с использованием суб- или сверхкритических флюидов, несомненна. Сверхкритическое состояние веществ только в последние 30 лет активно исследуется и внедряется в производство, хотя о нем известно уже более 200 лет [2].

Методом субкритической экстракции получены и исследованы извлечения мангиферина из биомассы ириса сибирского (*Iris sibirica*), фенольных соединений из лапчатки длиннолистной (*Potentilla longifolia*), лапчатки золотистоцветковой (*Potentilla chrysantha*), установлены их противовирусная и антибактериальная активности. С использованием сверхкритических флюидных технологий получены CO₂-экстракты родиолы розовой (*Rhodiola rosea*), кипрея узколистного (*Chamaenerion angustifolium*), клопогона вонючего (*Actaea cimicifuga*) и описан их химический состав. Охарактеризован лечебный сбор с противоопухолевым действием, в состав которого входят клопогон вонючий, аконит высокий (*Aconitum septentrionale*) и княжик сибирский (*Atragene sibirica*).

Неоднозначной физиологической активностью обладают субкритические извлечения из биомассы мицелия и плодовых тел высших базидиальных грибов (*Armillaria mellea*, *Lentinula edodes*, *Grifola frondosa*) в виде хитин/хитозан-глюкановых комплексов, которая зависит от их структуры и физико-химических свойств.

Решение FDA об обязательном проведении индивидуальных испытаний биоактивности всех оптически активных изомеров молекул-кандидатов в фармпрепараты особенно усилило интерес к экстракции и хроматографии с использованием сверхкритического CO₂ и особенно к препаративной хроматографии (СФХ) [3]. Нами изучены хиральные разделения рацемических смесей адренэргических субстанций и количественное определение жирорастворимых витаминов методом сверхкритической флюидной хроматографии в полупрепаративном и препаративном масштабах. Выявлено влияние большого набора параметров хроматографических разделений на эффективность и производительность в СФХ. Проведен поиск и разработка полупрепаративных хиральных разделений синтетических субстанций сальбутамола сульфата, сальбутамола основания, сальметерола ксинафоата, сальметерола основания. А также проведен поиск и разработан препаративный способ хирального разделения сальбутамола основания методом сверхкритической флюидной хроматографии [4].

Нами разработан ряд методик и регламентов для производства:

– аналитические методики хирального разделения адренэргических субстанций сальбутамола основания и сальметерола основания на полупрепаративном сверхкритическом флюидном хроматографе Investigator SCF;

– аналитическая методика качественного и количественного определения смеси ретинола ацетата и α-токоферола ацетата методом сверхкритической флюидной хроматографии в соответствии с требованиями Государственной фармакопеи Российской Федерации XIV издания;

– препаративная методика хирального сверхкритического флюидного разделения сальбутамола основания на промышленном сверхкритическом флюидном хроматографе PREP 200q SFC [5];

– разработаны исходные данные для составления лабораторного, полупромышленного и промышленного регламентов производства энантиомерно чистого сальбутамола основания.

Литература:

- [1] Speybrouck D., Lipka E. Preparative supercritical fluid chromatography: A powerful tool for chiral separations // *Journal of Chromatography A*. 2016. Vol. 1467. Pp. 33–55.
- [2] Zheng J., Taylor L.T., Pinkston J.D., Mangels M.L. Effect of ionic additives on the elution of sodium aryl sulfonates in supercritical fluid chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2005. 1082. Pp. 220–229.
- [3] Smuts J., Wanigasekara E., Armstrong D.W. Comparison of stationary phases for packed column supercritical fluid chromatography based upon ionic liquid motifs: a study of cation and anion effects // *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. 400. Pp. 435–447.
- [4] Микушина И.В., Царев В.Н., Базарнова Н.Г., Чепрасова М.Ю., Сысоева А.В., Сысоев А.В., Кушнир Е.Ю., Геньш К.В. Разработка методики препаративного разделения энантиомеров сальбутамола методом сверхкритической флюидной хроматографии // *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*. 2019. Т. 14. № 4. С. 19-26.

[5] Сысоев А.В., Царев В.Н., Базарнова Н.Г., Кушнир Е.Ю., Геньш К.В., Чепрасова М.Ю., Микушина И.В., Сысоева А.В. Способ препаративного разделения рацемического сальбутамола основания с применением сверхкритической флюидной хроматографии. Патент №2727890 от 24.07.2020 г.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-06033 мк «Физико-химические основы препаративных методик разделения энантиомеров методом сверхкритической флюидной хроматографии на примере субстанций адренергического действия».

УД-30

ОБРАБОТКА СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА КАК МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ СВОЙСТВ БИОПОЛИМЕРНЫХ И ТКАНЕСПЕЦИФИЧЕСКИХ СКАФФОЛДОВ

Немец Е.А.^{1,2}, Лажко А.Э.³, Григорьев А.М.¹, Сургученко В.А.¹, Басок Ю.Б.^{1,2}, Кириллова А.Д.¹,
Севастьянов В.И.^{1,2}

1 – ФГБУ «Национальный медицинский исследовательский центр трансплантологии и
искусственных органов им. акад. В.И. Шумакова» Минздрава РФ, Москва.

2 – АНО «Институт медико-биологических исследований и технологий», Москва

3 – ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва.

E-mail: evgnemets@yandex.ru

Создание клеточно-инженерных конструкций основано на культивировании клеток в трехмерных пористых скаффолдах, среди которых особый интерес представляют биополимерные скаффолды из компонентов внеклеточного матрикса (ВКМ) и тканеспецифические скаффолды, получаемые из децеллюляризованных тканей, обеспечивающие для клеток близкое к ВКМ микроокружение. Известно, что биосовместимость биополимерных и тканеспецифических скаффолдов, как медицинских изделий, зависит не только от их состава, но от технологии их получения, в процессе которой образуются или используются токсичные вещества. Так, для децеллюляризации биотканей наиболее часто используются ионные детергенты, а для стабилизации структуры биополимерных материалов – глутаровый альдегид.

Цель

Исследовать эффективность применения сверхкритического диоксида углерода (ск-СО₂) и в качестве модификатора полярности этанола для повышения биосовместимости тканеспецифических скаффолдов из фрагментов печени свиньи, децеллюляризованных с применением детергентов, а также композитных пористых скаффолдов из полиоксибутирата-ко-валерата П(ОБ-ОВ) и желатина, стабилизированных в парах ГА.

Материалы и методы

Трубчатые пористые скаффолды из П(ОБ-ОВ) и желатина диаметром 4 мм и длиной 80 мм формировали методом электроспиннинга (NANON-01A («МЕСС СО», Япония) Полученные образцы выдерживали в парах ГА (25% водный раствор) в течение 48 ч. при комнатной температуре. Для децеллюляризации фрагменты печени свиньи инкубировали при периодическом перемешивании в буферных (рН=7,4) растворах додецилсульфата натрия (0,1%) и тритона X-100 с повышающейся концентрацией (1, 2 и 3%). Обработку в атмосфере сверхкритического СО₂ (ск-СО₂) проводили на установке RESS-SAS (“Waters corporation”, США). Давление 150-300 бар, Т = 35° С, скорость потока ск-СО₂ 2,5 ± 0,5 мл/мин, время обработки 8-24 часа. В качестве модификатора полярности в состав ск-СО₂ вводили этанол в концентрации 10 % (по объему). Цитотоксичность образцов скаффолдов оценивали *in vitro* согласно межгосударственному стандарту ГОСТ ISO 10993-5-2011. Исследование роста мезенхимальных стромальных клеток жировой ткани человека (МСК ЖТч), на поверхности культурального пластика в присутствии скаффолдов производили с применением интерактивной оптической системы для длительных клеточных исследований «IncuCyte Zoom».

Результаты

Исследовано влияние скорости потока и давления ск-СО₂, а также добавления модификатора полярности (этанола) на повышение биосовместимых свойств образцов скаффолдов. Установлено, что обработка ск-СО₂ скаффолдов при низкой (0,25 мл/мин) скорости потока не позволяет добиться необходимого снижения их цитотоксичности. Полного отсутствия цитотоксичности в результате обработки ск-СО₂ биополимерных скаффолдов удается достичь только в присутствии этанола (300 бар, скорость потока ск-СО₂ 2,5 мл/мин, этанол 10%, температура 35° С, 8 часов). Эффективное удаление остатков цитотоксичных ионных детергентов из фрагментов децеллюляризованной печени происходит при обработке только ск-СО₂ (скорость потока 2,5 мл/мин, давление 300 бар, температура 35° С в течение 8 часов), а также при тех же условиях при давлении 150 бар, но с добавлением этанола. Было обнаружено, что наличие этанола в составе ск-СО₂ позволяет устранить не только цитотоксическое, но и цитостатическое действие тканеспецифического скаффолдов.

Заключение

Обработка ск-СО₂ с добавлением этанола является эффективным способом повышения биосовместимых свойств скаффолдов, получаемых с применением токсичных веществ: бифункциональных сшивающих агентов для биополимерных скаффолдов и поверхностно-активных веществ, в случае тканеспецифических скаффолдов.

Работа выполнена частично при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-06012).

УД-31

Аналитическая методика разделения рацемата салметерола основания в сверхкритической флюидной среде

Царев В.Н., Чепрасова М.Ю., Кушнир Е.Ю., Микушина И.В., Геньш К.В., Базарнова Н.Г.,
Захарченко А.В.

Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия

E-mail: tsarewvn@yandex.ru

Салметерол – мощный агонист β_2 -адренорецепторов с оптимальным фармакологическим профилем бронходилататора длительного действия, выпускаемый (как и многие другие лекарственные средства) в виде рацемата [1]. При этом *R*-(-)-энантиомер салметерола в 40 раз более эффективен, чем *S*-(+)-энантиомер [2]. В связи с этим в настоящее время актуальна разработка аналитических и препаративных способов хирального разделения рацемической субстанции салметерола, необходимых для проведения фармакокинетических исследований и создания лекарственных препаратов, содержащих только *R*-(-)-салметерол. Одним из наиболее перспективных методов хирального разделения рацемических лекарственных субстанций является сверхкритическая флюидная хроматография, которая имеет бóльшие преимущества по сравнению с асимметрическим синтезом, хиральной кристаллизацией и другими методами наработки энантиомеров лекарственных веществ [3].

Целью настоящей работы являлась разработка аналитической методики разделения рацемата салметерола основания в сверхкритической флюидной среде. Поиск оптимальных условий хирального разделения рацемата салметерола основания проводили на сверхкритическом флюидном хроматографе Investigator SFC System (Waters Corporation), аналитической колонке Chiralpak IG (Daicel Corporation) с хиральным селектором на основе трис(3-хлор-5-метилфенилкарбамат)амилозы и размерами 150 мм×4,6 мм в среде CO₂. В качестве соразтворителя использовали метанол.

Исследовано влияние состава подвижной фазы на удерживание, формы пиков и селективность хирального разделения рацемата салметерола основания в режиме линейной хроматографии. При хроматографировании в сверхкритической флюидной среде в отсутствие динамического модификатора хиральное разделение рацемата салметерола основания на аналитической колонке Chiralpak IG не происходило. Наиболее высокая энантиоселективность разделения рацемата салметерола основания в условиях проведенного эксперимента достигалась при использовании триэтиламина в качестве динамического модификатора. Установлено, что объемная доля триэтиламина в соразтворителе, равная 0,5%, способствует повышению качественных характеристик хроматограмм, а дальнейшее увеличение концентрации динамического модификатора не приводит к их улучшению. Показано, что при данной концентрации триэтиламина увеличение объемной доли соразтворителя в подвижной фазе φ от 15 до 30% приводит к уменьшению времени удерживания t_R и коэффициентов удерживания k энантиомеров

салметерола основания, а также селективности их разделения α (табл.). При оптимальной объемной доле соразтворителя в подвижной фазе, равной 18%, селективность энантиомерного разделения рацемата салметерола основания на аналитической колонке Chiralpak IG составила 1,15. Увеличение объемной доли соразтворителя в подвижной фазе до 30% приводит к потере селективности хирального селектора в отношении энантиомеров салметерола основания.

Параметры удерживания энантиомеров салметерола основания и селективность их разделения в зависимости от объемной доли соразтворителя в подвижной фазе

φ , %	t_{R1} , мин	t_{R2} , мин	k_1	k_2	α
15	13,25	14,2	2,84	3,12	1,10
18	8,1	8,85	1,7	1,95	1,15
25	4,95	5,08	0,88	0,93	1,06
30	3,9	3,9	0,59	0,59	1

При исследовании влияния давления и температуры на эффективность аналитического разделения энантиомеров салметерола основания при оптимальном составе подвижной фазы установлено, что изменение температуры в интервале 25–40 °С и давления в интервале 100–150 бар не оказывает влияния на селективность процесса (коэффициент селективности α остается равным 1,15).

Установлено, что оптимальными условиями для разделения энантиомеров салметерола основания на аналитической колонке Chiralpak IG с размерами 150 мм×4,6 мм в сверхкритическом CO₂ являются: концентрация раствора рацемата салметерола основания в метаноле 5 мг/мл, объем вводимой пробы 10 мкл, объемные доли триэтиламина в метаноле 0,5% и соразтворителя в подвижной фазе 18%, изократический режим элюирования со скоростью потока 3 мл/мин, давление 120 бар, температура 35 °С, детектирование при длине волны 219, 227, 280 нм.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-06033 мк.

Литература:

- [1] Brogden R.N., Faulds D. // Drugs. 1991. Vol. 42. Pp. 895–912.
- [2] Kim K.H., Yun H.W., Kim H.J., Park H.J., Choi P.W. // Archives of Pharmacal Research. 1998. Vol. 21. Pp. 212–216.
- [3] Yan T.Q., Depianta R., Philippe L., Grill P., Zeng M. // Biopharmaceutical Journal. 2011. Vol. 3. Pp. 24–29.

Микронизация CL-20 с использованием сверхкритических и сжиженных флюидов

Жарков М.Н., Кучуров И.В., Злотин С.Г.

*Институт органической химии им Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
Москва, Россия
mzharkov@ioc.ac.ru*

2,4,6,8,10,12-Гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан (CL-20) – полициклический нитрамин, который является одним из самых перспективных на сегодняшний день энергоемких соединений. Однако расширению области практического применения CL-20 препятствует ряд технологических сложностей, в том числе получение его однородных ультрадисперсных частиц заданной кристаллической модификации (фазы). Из описанных пяти устойчивых полиморфных модификаций данного нитрамина (α -, β -, γ -, δ - и ε -формы) наиболее плотной структурой и самой высокой производительностью обладает ε -CL-20 (плотность 2,044 г/см³, скорость детонации 9660 м/с). Настоящая работа посвящена систематическому изучению процессов перекристаллизации CL-20 в среде CO₂ и 1,1,1,2-тетрафторэтана (ТФЭ) в сжиженном (сж) или сверхкритическом (ск) состоянии и разработке на основе полученных данных эффективного способа получения ультрадисперсных частиц ε -модификации CL-20.

Для получения микронизованных образцов CL-20 были применены три известные методологии формирования частиц в среде сжиженных газов: SAS (осаждение сверхкритическим антирастворителем), GAS (осаждение газообразным антирастворителем) и RESS (быстрое расширение сверхкритического раствора). Ключевым параметром, определяющим эффективность этих методов в процессах микронизации CL-20, являлась кристаллическая фаза образующихся порошков, которую определяли с помощью ИК-Фурье спектроскопии высокого разрешения.

При микронизации CL-20 методами GAS и SAS с использованием ск-CO₂ в качестве анти-растворителя в широком диапазоне изменения параметров процесса образовывалась исключительно α -фаза продукта (Рис. 1а). Из литературы известно, что это молекула CL-20 в α -фазе находится в сольватированном состоянии с низкомолекулярным соединением, чаще всего с водой. Результаты рентген-структурного анализа полученных кристаллов показал, что в нашем случае эту роль играет CO₂. Таким образом, диоксид углерода является непригодным для использования в качестве среды для обработки и модификации CL-20 независимо от метода и условий процесса, так как в результате образуется устойчивая кристаллическая форма α -CL-20 · 0.25 CO₂. Чтобы избежать образования α -CL-20 мы заменили диоксид углерода на 1,1,1,2-тетрафторэтан (ТФЭ). Оказалось, что при микронизации CL-20 методом GAS в широком диапазоне концентраций исходного раствора CL-20, скорости потока ТФЭ и температуры процесса основными получаемыми

полиморфами являлись ε - или/и β -фазы CL-20 (Рис 1b и c, соответственно). Важно, что варьируя параметры процесса, можно направлять его в сторону образования любой из них (Рис 1e). При этом, ε -фаза надежно образовывалась при низких значениях концентрации исходного раствора CL-20 (< 7 масс.%) и скорости подачи сж-ТФЭ (< 7 мл/мин).

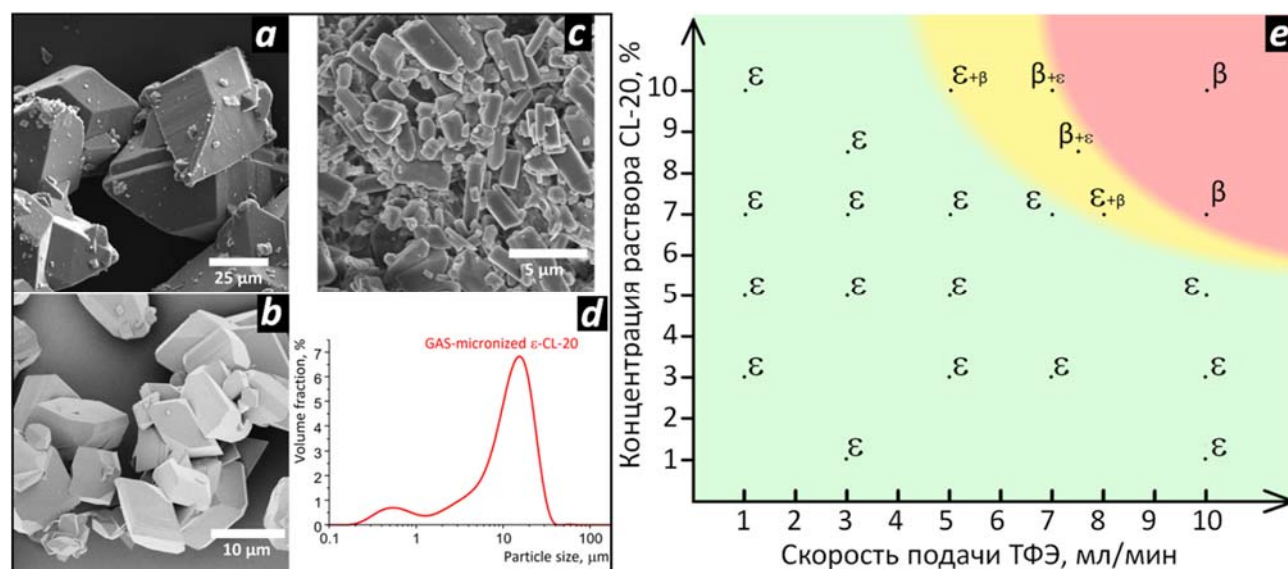


Рис. 1: а) СЭМ α -CL-20 · 0.25 CO₂ б) зависимость фазы CL-20 от параметров GAS-процесса в среде сж-ТФЭ; в) СЭМ ε -CL-20; д) распределение частиц ε -CL-20; е) СЭМ β -CL-20.

Основываясь на способности ТФЭ частично растворять CL-20 при высоких значениях давления и температуры мы применили метод RESS для микронизации нитрамина. Этот метод позволяет полностью отказаться от использования органического растворителя. Однако, его недостатком является очень низкая растворимость CL-20 в жидких фторуглеводородах (≤ 1 г CL-20 на 10кг ТФЭ), а также образование исключительно β -фазы CL-20 (Рис.1с) широком диапазоне условий процесса.

Таким образом, нами впервые систематически изучены процессы микронизации CL-20 с использованием трех классических методов формирования частиц SAS, GAS и RESS. Обнаружено, что в SAS и GAS процессах с использованием ск-CO₂ в качестве антирастворителя образуется преимущественно α -фаза продукта. Найдены условия получения ультрадисперсных порошков β - и ε -фаз CL-20 с помощью GAS и RESS процессов, в которых впервые в качестве среды применен ТФЭ. При этом наиболее перспективным является метод GAS, позволяющий формировать однородную ε -фазу в мягких условиях (комнатная температура, давление ≤ 1 МПа). Процесс менее взрывоопасен и более экологичен, чем известные методы микронизации CL-20, так как отработанная бинарная система растворителей [ТФЭ + этилацетат] легко может быть разделена на индивидуальные компоненты, пригодные для повторного использования.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-06023 мк).

Micronization of CL-20 with supercritical and liquefied fluids

Zharkov M.N., Kuchurov I.V., Zlotin S.G.

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences

mzharkov@ioc.ac.ru

2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (CL-20) is a polycyclic nitramine, one of the most promising high energy compounds today. However, the expansion of the area of practical application of CL-20 is hindered by a number of technological difficulties, including the production of its uniform ultrafine particles of a given crystalline modification (phase). Of the five described stable polymorphic modifications of this nitramine (α -, β -, γ -, δ - and ε - forms) ε -CL-20 has the densest structure and the highest productivity (density 2.044 g/cm³, detonation velocity 9660 m/s). The present work is aimed on a systematic study of the processes of recrystallization of CL-20 in CO₂ and 1,1,1,2-tetrafluoroethane (TFE) media in a liquefied (liq) or supercritical (sc) state, and on the development of an effective method for obtaining ultrafine particles of ε -CL-20.

Three well-known particle formation methodologies using liq- or sc-fluids were applied to obtain micronized CL-20 samples: SAS (Supercritical Anti-Solvent Deposition), GAS (Anti-Solvent Gaseous Deposition), and RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solution). The key parameter determining the efficiency of these methods in the CL-20 micronization process was the crystalline phase of the resulting powders, which was determined using high-resolution FT-IR spectroscopy.

During micronization of CL-20 by GAS and SAS methods using sc-CO₂ as the anti-solvent, only the α -phase of the product was formed in a wide range of process parameters (Fig. 1a). It is known from the literature that in the α -phase CL-20 molecule is in a solvated form with a low-molecular compound, most often with water. The results of X-ray structural analysis of the obtained crystals showed that in our case CO₂ plays this role. Thus, carbon dioxide is the unsuitable medium for CL-20 processing or modifying, regardless of the method or the process conditions, as it results in the formation of a stable crystalline form α -CL-20 · 0.25 CO₂. To avoid the formation of α -CL-20, we substituted 1,1,1,2-tetrafluoroethane (TFE) for carbon dioxide. It turned out that during micronization of CL-20 by the GAS method in a wide range of concentrations of the initial solution of CL-20, the flow rate of TFE and the process temperature, the main polymorphs obtained were the ε - or / and β -phases of CL-20 (Figs 1b and c, respectively). Importantly, by varying the parameters of the process, it is possible to direct it towards the formation of any of them (Fig. 1e). At the same time, the ε -phase was reliably formed at low values of the concentration of the initial CL-20 solution (<7 wt.%) and the liq-TFE feed rate (<7 ml / min).

Using the ability of TFE to partially dissolve CL-20 at high pressure and temperature, we applied the RESS method to micronize nitramine. This method completely eliminates the need to involve an organic solvent in the process. However, its disadvantage is the extremely low solubility

of CL-20 in liquid hydrofluorocarbons (≤ 1 g CL-20 per 10 kg TFE), as well as the formation of exclusively β -phase of CL-20 (Fig. 1c) in a wide range of process conditions.

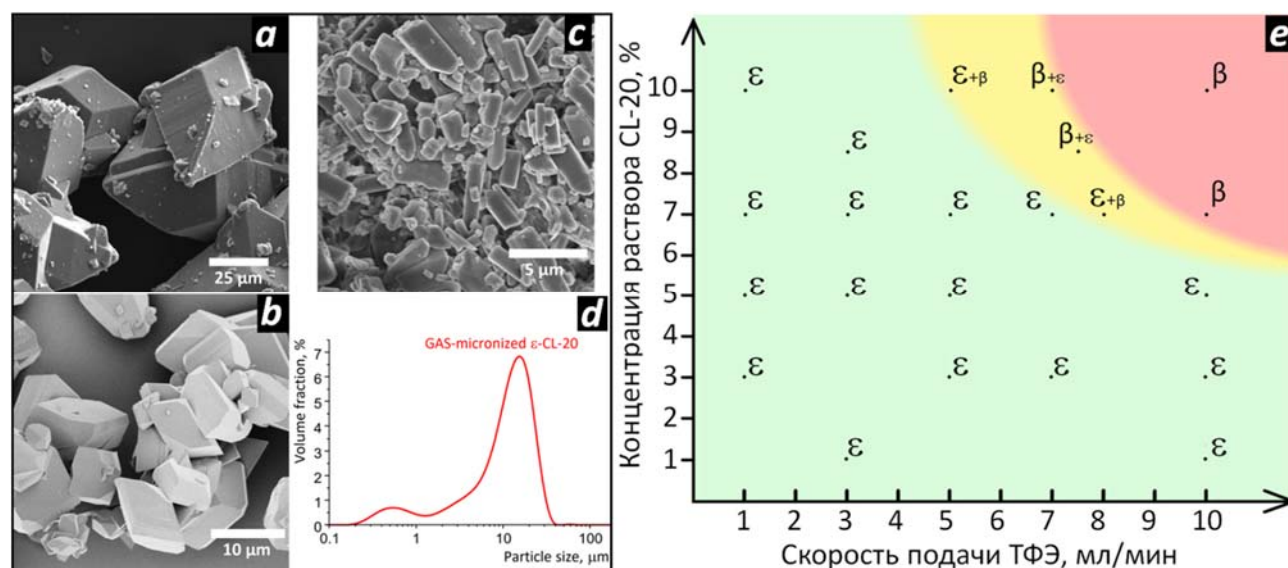


Fig. 1: a) SEM of α -CL-20 \cdot 0.25 CO₂; b) the correlation between the CL-20 crystal phase and the parameters of the GAS process in the liq-TFE medium; c) SEM of ϵ -CL-20; d) distribution of particles ϵ -CL-20; e) SEM of β -CL-20.

Thus, for the first time, we have systematically studied the processes of micronization of CL-20 using three classical methods of particle formation: SAS, GAS and RESS. It was found that in SAS and GAS processes using sc-CO₂ as an anti-solvent, the α -phase of the product is predominantly formed. There have been found the conditions for obtaining ultrafine powders of β - and ϵ -phases CL-20 using GAS and RESS processes, where TFE was used for the first time as a medium. From a practical standpoint the most promising method is the GAS, since it allows the production of a homogeneous ϵ -phase under the mild conditions (room temperature, pressure < 1 MPa). The process is with lesser fire and explosion risks; it is also more environmentally friendly than the known CL-20 micronization methods because the spent binary solvent system [TFE + ethyl acetate] can easily be separated into individual components suitable for reuse.

Acknowledgement. This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 18-29-06023 mk).

Сжигание токсичных обводненных отходов целлюлозно-бумажной промышленности в сверхкритической воде с использованием метана в качестве дополнительного топлива

Федяева О.Н., Востриков А.А.

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: fedyaeva@itp.nsc.ru

Целлюлозно-бумажная промышленность оказывает негативное воздействие на окружающую среду из-за образования большого количества хлор- и серосодержащих органических отходов [1]. В докладе представлены результаты исследования обезвреживания токсичного обводненного отхода целлюлозно-бумажной промышленности (шлам-лигнин, эмпирическая формула органического вещества $C_{H_{1.51}N_{0.05}S_{0.03}Cl_{0.01}O_{0.54}}$) посредством его окисления в сверхкритическом водоокислородном (СКВ/ O_2) флюиде и использовании метана в качестве дополнительного топлива [2]. Эксперименты проведены с помощью проточного трубчатого реактора оригинальной конструкции при давлении 25 МПа, градиенте температуры вдоль его вертикальной оси (сверху вниз: 390–600°C) и варьировании расхода шлам-лигнина (с добавкой NaOH), кислорода и метана. После добавления NaOH (1.6% мас.) содержание воды, минеральных и органических компонентов в шлам-лигнине составило 91.1, 3.3 и 5.6% соответственно. Результаты ГХ-МС исследования состава фенолов, экстрагированных из исходного шлам-лигнина, показывают, что 2,4,6-трихлорфенол является их основным компонентом. Полихлорированные дибензодиоксины и дибензофураны в исследуемом образце шлам-лигнина не обнаружены.

Из результатов масс-спектрометрического анализа газовых продуктов окисления следует, что при коэффициенте избытка кислорода $OR \geq 1.15$ в их составе присутствуют только CO_2 , CO, N_2 и N_2O . При этом, как и в работе [3], мольное отношение N_2O/N_2 увеличивается при повышении концентрации O_2 в реакционной смеси. С помощью ГХ-МС в продуктах окисления шлам-лигнина идентифицированы фенол и его алкил-производные, моно-, ди-, три- и тетра-хлорфенолы, оксифенилы, метоксибифенилы, оксиметилбифенилы, оксидифенилметаны, оксинафталины, оксибензофураны, дибензодиоксины и метилфениловые эфиры. Показано, что увеличение величины OR от 0.73 до 1.84 приводит к уменьшению суммарного содержания фенолов и хлорфенолов в воде (от 51.4 до 0.23 мг/дм³), а также к увеличению в их составе доли хлорфенолов (от 0.1 до 6.8% мас.). Исходя из зависимости состава продуктов от коэффициента избытка кислорода, времени пребывания продуктов в реакторе и оценки времени падения науглероженных частиц, формирующихся в результате частичной деполимеризации и/или ре-полимеризации лигнина [4], в водном флюиде сделан вывод о том, что скорость превращения шлам-лигнина в СКВ/ O_2 флюиде лимитируется гетерогенным окислением частиц науглероженного остатка.

Из анализа термодинамических параметров следует, что тепловые затраты на нагрев воды, содержащейся в шлам-лигнине, до 600°C в ≈ 2.6 раза превышают тепловыделение при окислении его органического вещества. Для компенсации энергозатрат на нагрев компонентов реакционной смеси, подаваемых в реактор, в данной работе использовано тепловыделение при горении метана [5]. При локальном вводе метана в верхнюю часть реактора зарегистрирован нестационарный режим процесса, вызванный пульсацией в подаче реагентов из-за увеличения температуры канала подачи шлам-лигнина. В целом, это привело к не догоранию органического вещества, проявившемся в высоком содержании фенолов в воде, собранной на выходе из реактора. Установлено, что использование распределенного ввода метана позволяет не только компенсировать часть затрат на нагрев реагентов, но и значительно снизить избыток кислорода, необходимый для полного окисления органического вещества шлам-лигнина.

Согласно данным рентгенофазового анализа, комплексная соль карбоната сульфата натрия является основным компонентом минерального остатка. Получены данные о содержании хлорид и сульфат ионов в минеральном остатке в зависимости от коэффициента избытка кислорода. Увеличение содержания металлов, входящих в состав нержавеющей стали, в минеральных остатках при увеличении величины OR, результаты исследования окисления лигнина [6] и данные по коррозии никелевых сплавов в водных растворах серной кислоты [7] позволяют заключить, что основным источником коррозии является взаимодействие HCl, образующейся при окислении хлорсодержащих органических компонентов шлам-лигнина, с оксидным слоем на поверхности нержавеющей стали.

Результаты проведенных исследований показывают, что предлагаемый способ обезвреживания токсичного обводненного отхода целлюлозно-бумажной промышленности, заключающийся в сжигании его органических компонентов в СКВ/O₂ флюиде, позволяет исключить выброс опасных веществ в окружающую среду, обеспечивает непрерывность его реализации и возможность использования природного газа в качестве дополнительного топлива.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-19-00165.

Литература:

- [1] Mandeep Gupta G.K., Shukla P. // *Biores. Technol.* 2020. V. 297. P. 122496.
- [2] Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A., Artamonov D.O., Shishkin A.V., Sokol M.Y. // *J. Eng. Thermophys.* 2021. V.30. No 3. (In Press).
- [3] Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A., Shishkin A.V., Dubov D.Y., Sokol M.Y. // *J. Supercrit. Fluids.* 2020. V. 164. P. 104933.
- [4] Perez E., Tuck C.O. // *Europ. Polym. J.* 2018. V. 99. P. 38-48.
- [5] Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Shishkin A.V., Sokol M.Y., Kolobov F.I., Kolobov V.I. // *J. Eng. Thermophys.* 2016. V. 25. No 4. P. 474-484.
- [6] Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A., Shishkin A.V., Sokol M.Y. // *J. Supercrit. Fluids.* 2019. V. 148. P. 24-32.
- [7] Kritzer P., Boukis N., Dinjus E. // *Corrosion.* 1998. V. 54. P. 689-699.

Combustion of toxic watered waste from the pulp and paper industry in supercritical water using methane as a co-fuel

Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A.

Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: fedyaeva@itp.nsc.ru

The pulp and paper industry has a detrimental effect on the environment due to the generation of a large amount of chlorine- and sulfur-containing organic wastes [1]. The paper presents the results of a study on the disposal of toxic watered waste from the pulp and paper industry (sludge-lignin with the empirical formula of organic matter $\text{CH}_{1.51}\text{N}_{0.05}\text{S}_{0.03}\text{Cl}_{0.01}\text{O}_{0.54}$) using its oxidation in a supercritical water-oxygen (SCW/O₂) fluid and methane as a co-fuel [2]. The experiments were carried out using a flow tubular reactor of the original design at a pressure of 25 MPa, a temperature gradient along its vertical axis (from the top downward: 390-600°C), and varying sludge-lignin flow rate (with the addition of NaOH), oxygen, and methane. After adding NaOH (1.6 wt%), the content of water, mineral, and organic components in the sludge-lignin were 91.1, 3.3, and 5.6%, respectively. The results of the GC-MS study of the composition of phenols extracted from the initial sludge-lignin show that 2,4,6-trichlorophenol is their main component. Polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans were not detected in the investigated sludge-lignin sample.

From the results of the mass spectrometric analysis of gas oxidation products, it follows that at an oxygen excess coefficient $\text{OR} \geq 1.15$, only CO₂, CO, N₂, and N₂O are present in their composition. At that, similarly as in [3], the molar ratio of N₂O/N₂ increases with an increase in the concentration of O₂ in the reaction mixture. Using GC-MS, phenol and its alkyl derivatives, mono-, di-, tri- and tetrachlorophenols, oxybiphenyls, methoxybiphenyls, oxymethylbiphenyls, oxydiphenylmethanes, oxynaphthalenes, oxybenzofurans, dibenzodioxins, and methylphenyl ethers were detected in sludge-lignin oxidation products. It is shown that an increase in the OR value from 0.73 to 1.84 results in a decrease in the total content of phenols and chlorophenols in water (from 51.4 to 0.23 mg/dm³), as well as in an increase in the portion of chlorophenols in their composition (from 0.1 to 6.8 wt%). Based on the dependence of the product composition on the excess oxygen coefficient, the products residence time in the reactor, and the estimated fall time of the carbonized particles formed as a result of partial depolymerization and/or re-polymerization of lignin [4] in water fluid, it is concluded that the rate of sludge-lignin conversion in SCW/O₂ fluid is limited by heterogeneous oxidation of the particles of the carbonized residue.

From the analysis of thermodynamic parameters, it follows that the thermal energy for heating water, contained in the sludge-lignin, up to 600°C, is 2.6 times higher than the heat released during the oxidation of its organic matter. To compensate for the energy consumption for heating the components of the reaction mixture fed into the reactor, the heat release during methane combustion [5] is used in this work. When methane is injected locally into the upper part of the reactor, a non-stationary process mode was detected, caused by pulsation in the feed of reagents due to an increase in the temperature of the feed channel of the sludge-lignin. In general, this has led to the incomplete burning of organic matter, which was manifested in the high content of phenols in the water collected at the reactor outlet. It is established that the distributed methane input allows not only compensating for the portion of the energy required for

heating the reagents but also reducing the excess oxygen required for the complete oxidation of the sludge-lignin organic matter.

According to X-ray diffraction analysis, the complex salt of sodium carbonate sulfate is the main component of the mineral residue. Data on the content of chloride and sulfate ions in the mineral residue, depending on the excess oxygen coefficient, were obtained as well. The increase in the content of metals comprising stainless steel, in mineral residues at increasing values of OR, the results of the study of lignin oxidation [6], and data on corrosion of nickel alloys in aqueous solutions of sulfuric acid [7] allow concluding that the main source of corrosion is the chemical interaction of HCl formed during the oxidation of chlorine-containing organic components of sludge lignin, with an oxide layer on the surface of stainless steel.

The results of the conducted studies show that the proposed method of disposal of toxic watered waste from the pulp and paper industry, which consists in the oxidation of its organic components in SCW/O₂ fluid, allows eliminating the release of hazardous substances into the environment, as well as ensures the continuity of its implementation and the possibility of using natural gas as co-fuel.

Acknowledgement. This work was supported by the Russian Science Foundation, grant 18-19-00165.

References:

- [1] G.K. Mandeep Gupta, P. Shukla, *Biores. Technol.* 297 (2020) 122496.
- [2] O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov, D.O. Artamonov, A.V. Shishkin, M.Y. Sokol, *J. Eng. Thermophys.* 30(3) (2021) (In Press).
- [3] O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov, A.V. Shishkin, D.Y. Dubov, M.Y. Sokol, *J. Supercrit. Fluids* 164 (2020) 104933.
- [4] E. Perez, C.O. Tuck, *Europ. Polym. J.* 99 (2018) 38.
- [5] A.A. Vostrikov, O.N. Fedyaeva, A.V. Shishkin, M.Y. Sokol, F.I. Kolobov, V.I. Kolobov, *J. Eng. Thermophys.* 25(4) (2016) 474.
- [6] O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov, A.V. Shishkin, M.Y. Sokol, *J. Supercrit. Fluids* 148 (2019) 24.
- [7] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, *Corrosion* 54 (1998) 689.

УД-34

Очистка устья нефтяных скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений с использованием СК пропан/бутановой смеси

Салихов И.З.¹, Хайрутдинов В.Ф.^{1,2}, Гумеров Ф.М.¹, Фарахов М.И.²

1 – ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия

2 – ООО «Инженерно-внедренческий центр «Инжехим», Казань, Россия
kvener@yandex.ru

При добыче парафинистых нефтей, образование асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) является серьезной проблемой, вызывающей снижение производительности системы и эффективности работы насосных установок. АСПО представляют собой сложную углеводородную смесь: асфальтены, смолы, парафины, масла, серу, металлы, растворы солей органических кислот, комплексные соединения, коллоидно-диспергированные минеральные вещества, а также воду и механические примеси.

К настоящему времени разработаны и применяются различные методы борьбы с АСПО: механические методы; тепловые методы; физические методы; использование различных защитных покрытий. Не смотря на большое количество разработанных методов борьбы с АСПО отложениями, все они на данный момент являются дорогостоящими, малоэффективными и экологически не безопасными.

С использованием СКФЭ процесса разработана технология очистки устья нефтяных скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений.

Наиболее предпочтительными растворителями (экстрагентами) для нефтяной и нефтехимической промышленности являются пропан, бутан и их смеси. Пропан и бутан являются «родственными» углеводородами с нефтью. Критические параметры пропана и бутана характеризуются следующими значениями: пропан: $T_{кр}=369,82$ К (96.67°C), $P_{кр}=4,247$ МПа; бутан $T_{кр}=425$ К (151.85°C), $P_{кр}=3,797$ МПа.

Повышение эффективности экстракционного процесса в части достижения максимального выхода углеводородов и очистки устья нефтяных скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений в значительной степени зависит и определяется изученностью характеристик фазового равновесия систем «извлекаемая компонента (парафин) - экстрагент».

В связи с чем, в данной работе исследованы фазовые равновесия ранее неизученных бинарных и тройных систем, участвующих в процессах очистки устья нефтяных скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений с использованием СКФЭ процесса.

Установлено, что фазовые диаграммы систем «тетракозан – пропан/бутан», «трикозан – пропан/бутан», «гексадекан – пропан/бутан» принадлежат к фазовому поведению I типа (по классификации D.F.Williams). Характеристики фазового равновесия «жидкость – пар» для данных систем по факту представлены лишь бинодалями, в итоге формирующими некую непрерывную критическую кривую. Бинарные системы «сера – пропан/бутан» и «вода –

пропан/бутан» обладают слабой взаимной растворимостью, и фазовая диаграмма этих систем относится к пятому типу диаграмм, для которых характерен разрыв критической линии раствора.

Получены данные по кинетике экстракционных процессов выделения углеводородов из асфальтосмолопарафиновых отложений.

Установлены реализуемость и предпочтительность использования СКФ экстракционного процесса (в противовес жидкостному) применительно к процессу очистки устья нефтяных скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений в тех случаях, когда «растворяемое – экстрагент» представляет собой систему с непрерывной критической кривой.

Таким образом, растворение АСПО отложений СК пропан-бутановой смесью показало свою эффективность, а в совокупности с конкурентными преимуществами использования данной смеси для очистки оборудования от АСПО, может явиться основой создания энерго-ресурсосберегающих технологий для нефтедобывающих производств.

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

Oil wellhead cleaning from asphalt-resin-paraffin deposits using SC propane/butane mixture

Salikhov I.Z.¹, Khairutdinov V.E.^{1,2}, Gumerov F.M.¹, Farakhov M.I.^{2,1}

1 – Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

2 – LLC "Engineering and Implementation Center" Inzhekhim ", Kazan, Russia

kvener@yandex.ru

In the production of paraffinic oils, the formation of asphalt-resin-paraffin deposits (ARPD) is a serious problem that causes a decrease in the productivity of the system and the efficiency of pumping units.

To date, various methods of dealing with ARPD have been developed and applied: mechanical methods; thermal methods; physical methods; the use of various protective coatings. Despite the large number of developed methods for combating ARPD deposits, all of them are currently expensive, ineffective and environmentally unsafe.

Using the SCFE process, a technology has been developed for cleaning oil wellheads from asphalt-resin-paraffin deposits.

The most preferred solvents (extractants) for the petroleum and petrochemical industries are propane, butane, and mixtures thereof. Propane and butane are related to petroleum hydrocarbons. The critical parameters of propane and butane are characterized by the following values: propane: $T_{cr} = 369.82 \text{ K}$ (96.67°C), $P_{cr} = 4.247 \text{ MPa}$; butane $T_{cr} = 425\text{K}$ (151.85°C), $P_{cr} = 3.797 \text{ MPa}$.

Increasing the efficiency of the extraction process in terms of achieving the maximum yield of hydrocarbons and cleaning the wellhead of oil wells from asphalt-resin-paraffin deposits largely depends and is determined by the knowledge of the characteristics of the phase equilibrium of the systems "extracted component (paraffin) - extract".

In this connection, in this work, we investigated the phase equilibria of previously unexplored binary and ternary systems involved in the processes of cleaning oil wellheads from asphalt-resin-paraffin deposits using the SCFE process.

It was found that the phase diagrams of the systems "tetracosane - propane / butane", "tricosane - propane / butane", "hexadecane - propane / butane" belong to the phase behavior of type I (according to D.F. Williams' classification). The characteristics of the phase equilibrium "liquid - vapor" for these systems are in fact represented only by binodals, which eventually form a kind of continuous critical curve. Binary systems "sulfur - propane / butane" and "water - propane / butane" have poor mutual solubility, and the phase diagram of these systems belongs to the fifth type of diagrams, which are characterized by a break in the critical line of the solution.

Data were obtained on the kinetics of extraction processes of hydrocarbon separation from asphalt-resin-paraffin deposits.

The feasibility and preference of using the SCF of the extraction process (as opposed to the liquid one) in relation to the process of cleaning oil wellheads from asphalt-resin-paraffin deposits

in cases where the "dissolving - extractant" is a system with a continuous critical curve have been established.

Thus, the dissolution of ARPD deposits with a supercritical propane-butane mixture has shown its effectiveness, and in combination with the competitive advantages of using this mixture for cleaning equipment from ARPD, it can be the basis for the creation of energy-resource-saving technologies for oil production.

Acknowledgement. This work was supported by the Russian Scientific Foundation, Project No. 19-73-10029.

УД-35

Каталитическая конверсия полисахаридов в субкритической воде

Манаенков О.В., Кислица О.В., Раткевич Е.А., Косивцов Ю.Ю., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.
1 – Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
ovman@yandex.ru

Перспективной альтернативой способам гидролиза целлюлозы, связанным с использованием агрессивных кислот, катализаторов, дорогих и нерегенерируемых ферментных препаратов, является гидролиз целлюлозы в субкритической воде (СубКВ) [1, 2]. Сочетая данный процесс с каталитическим гидрогенолизом или гидрированием образующихся моносахаров (глюкозы, фруктозы), можно получать многоатомные спирты C₂-C₆ в результате однореакторного (т.н. *one-pot*) процесса. Новые возможности в катализе открывает использование магнитоотделяемых катализаторов [3]. К настоящему моменту Ru-содержащие магнитоотделяемые катализаторы нашли свое применение в различных реакциях [4], в том числе, и в процессах переработки целлюлозы [5].

В данной работе представлены результаты исследования процессов каталитической конверсии целлюлозы в этилен- и пропиленгликоль, а также инулина в маннит, в среде субкритической воды с использованием Ru-содержащих магнитоотделяемых катализаторов гидрирования на основе мезопористого диоксида кремния с иммобилизованными наночастицами магнетита (Ru-Fe₃O₄-SiO₂).

В процессе гидрогенолиза целлюлозы наибольшие селективности по ЭГ (19,1 %) и ПГ (20,9 %) были получены при 255°C, P_{H₂} 60 бар; 0,1167 ммоль Ru в составе катализатора 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ на 1 г целлюлозы и 0,195 моль Ca(OH)₂ на 1 моль целлюлозы за 50 мин. В этих условиях конверсия целлюлозы достигла 100 %. При гидролитическом гидрировании инулина максимальное значение селективности по манниту (44,3 %) было получено при 150°C, P_{H₂} 60 бар; 0,1167 ммоль Ru в составе катализатора 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ на 1 г инулина за 45 мин. Конверсия инулина при этом составила 100 %.

Полученные результаты, а также стабильность катализатора 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ в гидротермальных условиях и возможность его легкого извлечения из реакционной смеси посредством внешнего магнитного поля делают данный катализатор перспективным для промышленного применения в области переработки биомассы до химикатов с высокой добавочной стоимостью и сырья для производства биотоплива.

Благодарности: Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (20-08-00079, 19-08-00414, 18-29-06004) и РНФ (проект 19-19-00490).

Литература:

- [1] Adachi S. // Foods Food Ingredients J. Jpn. 2009. Vol. 214. No.2.
- [2] Dinjus E., Kruse A. Hot // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. 16. S1161-S1169.
- [3] Wang D., Astruc D. // Chem. Rev. 2014. 114. 14. P. 6949-6985.
- [4] Wang D., Astruc D. // Molecules. 2014. 19. 4. P. 4635-4653.
- [5] Zhang J., Wu S., Liu Y. // Energy Fuels. 2014. 28. P. 4240-4246.

Catalytic conversion of polysaccharides in subcritical water

Manaenkov O.V., Kislitsa O.V., Ratkevich E.A., Kosivtsov Yu.Yu., Matveeva V.G., Sulman M.G.
1 – Tver state technical university, Tver, Russia
ovman@yandex.ru

A promising alternative to cellulose hydrolysis methods involving the use of aggressive acids, catalysts, expensive and non-regenerable enzyme preparations is the hydrolysis of cellulose in subcritical water (SubCW) [1, 2]. Combining this process with catalytic hydrogenolysis or hydrogenation of the resulting monosaccharides (glucose, fructose), it is possible to obtain polyhydric alcohols C₂-C₆ as a result of a one-pot process. New possibilities in catalysis are opened up by the use of magnetically detachable catalysts [3]. To date, Ru-containing magnetically detachable catalysts have found their application in various reactions [4], including the processes of cellulose processing [5].

This paper presents the results of studying the processes of catalytic conversion of cellulose to ethylene and propylene glycol, as well as inulin to mannitol, in subcritical water using Ru-containing magnetically detachable hydrogenation catalysts based on mesoporous silicon dioxide with immobilized magnetite nanoparticles (Ru-Fe₃O₄-SiO₂).

In the hydrogenolysis of cellulose, the highest selectivities for EG (19.1 %) and PG (20.9 %) are achieved within 50 min under conditions of 255°C, P_{H₂} 60 bar, 0.1167 mmol of Ru in the catalyst 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ composition per gram of cellulose, and 0.195 mol of Ca(OH)₂ per mole of cellulose. The conversion of cellulose is 100%. In the hydrolytic hydrogenation of inulin, maximum mannitol selectivity (44.3 %) is reached within 45 min under conditions of 150°C, P_{H₂} 60 bar, and 0.1167 mmol of Ru in the catalyst 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ composition per gram of inulin. The conversion of inulin is 100 %.

Our results, the stability of the 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ catalyst under hydrothermal conditions, and the easy way in which the catalyst can be separated from the reaction mixture using an external magnetic field make this catalyst promising for industrial application in the biomass conversion to high added-value chemicals and feedstock for biofuel production.

Acknowledgments: The research was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research (20-08-00079, 19-08-00414, 18-29-06004) and the Russian Science Foundation (project 19-19-00490).

References:

- [1] Adachi S. // Foods Food Ingredients J. Jpn. 2009.Vol. 214. No.2.
- [2] Dinjus E., Kruse A. Hot // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. 16. S1161-S1169.
- [3] Wang D., Astruc D. // Chem. Rev. 2014. 114. 14. P. 6949-6985.
- [4] Wang D., Astruc D. // Molecules. 2014. 19. 4. P. 4635-4653.
- [5] Zhang J., Wu S., Liu Y. // Energy Fuels. 2014. 28. P. 4240-4246.

Использование сверхкритических растворителей в процессах гидроконверсии модельных соединений тяжелых нефтяных фракций

Степачёва А.А.¹, Монжаренко М.А.¹, Якубенко К.В.¹, Дроздова Д.И.¹, Гавриленко А.В.¹,
Матвеева В.Г.^{1,2}, Косивцов Ю.Ю.¹, Сульман М.Г.¹

1 – Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия

2 – Тверской государственный университет, Тверь, Россия

E-mail a.a.stepacheva@mail.ru

Конверсия тяжелых нефтяных фракций (мазута, вакуумного газойля и т.д.) является одной из основных задач в нефтяной промышленности. Высокое содержание полиароматических и серосодержащих соединений в тяжелых фракциях нефти делает ее топливные свойства непригодными для использования в двигателях из-за высокой температуры кипения, высокой вязкости и низкого цетанового числа [1]. В настоящее время гидроконверсия является одним из подходов, широко используемых для переработки нефтяных фракций, содержащих полиароматические и гетероциклические углеводороды, с получением легких ароматических углеводородов [2].

Конверсия полиароматических и гетероциклических соединений может быть осуществлена с помощью таких процессов, как гидрирование, гидродесульфирование, гидродеоксигенирование, гидродеазотирование, гидродеметаллизация и гидрокрекинг, совокупность которых получила название гидропереработка [3]. Эти процессы характеризуются высоким потреблением водорода, а также жесткими условиями проведения реакции, что увеличивает себестоимость конверсии тяжелой нефти [4]. Для снижения или минимизации потребления водорода могут быть успешно использованы сверхкритические подходы. Например, вода, низшие спирты, легкие углеводороды в сверхкритическом состоянии служат донорами водорода, что позволяет проводить процессы в инертной атмосфере [5-7]. Сверхкритическая вода наиболее часто используется при гидрообработке тяжелых нефтяных фракций. Использование сверхкритической воды в процессах гидрокрекинга позволяет достичь как высокой конверсии, так и выхода легких фракций (бензина, керосина) за счет гидротермальной деструкции тяжелых углеводородов. Исследования показывают, что применение сверхкритических растворителей, помимо высокой конверсии исходного сырья, приводит к снижению вязкости и плотности получаемого продукта, а также минимизирует дезактивацию катализаторов за счет зауглероживания поверхности [6].

В данной работе изучено влияние сверхкритических растворителей и присутствия водорода на каталитическую гидроконверсию модельных соединений тяжелых нефтей (антрацена и дибензотиофена). Учитывая существующие недостатки катализаторов гидрокрекинга, были разработаны новые бифункциональные системы, сочетающие высокую площадь поверхности и жесткую структуру сверхсшитых полимеров, высокую кислотность диоксида кремния и активную фазу на основе оксидов металлов [8].

Для осуществления конверсии модельных соединений использовались различные спирты (пропанол-2, метанол, этанол и их смеси), а также гексан в сверхкритическом состоянии. Реакции проводились как в присутствии водорода, так и в инертной атмосфере. Эксперименты показали, что использование сверхкритических растворителей значительно снижает расход водорода. Водород, в данном случае, в основном участвовал в гидрировании полиароматических и образующихся моноароматических соединений.

Анализ жидкой фазы в случае конверсии антрацена показал преимущественное образование моноароматических соединений, таких как бензол, толуол, ксилолы. Кроме того, наблюдалось образование некоторых количеств дигидроантрацена, тетрагидроантрацена, дифенилэтана, тетралина и декалина. Анализ газовой фазы показал образование метана и этилена в присутствии синтезированных катализаторов. Следует отметить, что увеличение кислотности катализатора приводило к образованию большего количества моноароматических продуктов (в основном толуола).

В случае конверсии дибензотиофена были обнаружено образование незначительных количеств дифенила, который является основным продуктом классического десульфирования. Интересно отметить, что при использовании сверхкритических растворителей в конверсии дибензотиофена основными продуктами реакции являлись линейные и разветвленные углеводороды C₇-C₁₀. При этом степень удаления серы составила 99.9%. Анализ газовой фазы также показал формирование легких углеводородов (C₁-C₃) а также сероводорода в присутствии синтезированных катализаторов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-79-10061, и РФФИ, проекты № 18-29-06004, 20-08-00080.

Литература:

- [1] Rada M.R., Rashidi A., Vafajoo L., Rashtchi M. // J. Ind. Eng. Chem. 2014. Vol. 20. P. 4298-4303.
- [2] Oh Y., Noh H., Park H., Han H., Nguyen T.-B., Lee J.K. // Catal. Today. 2020. Vol. 352. P. 329-336.
- [3] Alshareef A.H. // En. Fuel. 2020. Vol. 34. P. 16-30.
- [4] Álvarez P., Browning B., Jansen T., Lacroix M., Geantet C., Pitault I., Tayakout-Fayolle M. // Fuel Proc. Technol. 2019. Vol. 185. P. 68-78.
- [5] Yeletsky P.M., Reina T.R., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Gerasimov E.Yu., Zaikina O.O., Bermúdez J.M., Arcelus-Arrillaga P., Yakovlev V.A., Millan M. // Catal. Today. 2019. Vol. 329. P. 197-205.
- [6] Kim D.-W., Jeon P.R., Moon S., Lee C.-H. // En. Convers. Manage. 2018. Vol. 161. P. 234-242.
- [7] Viet T.T., Lee J.-H., Ryu J.W., Ahn I.-S., Lee C.-H. // Fuel. 2012. Vol. 94. P. 556-562.
- [8] Stepacheva A.A., Markova M.E., Manaenkov O.V., Gavrilenko A.V., Sidorov A.I., Sulman M.G., Kosivtsov Yu.Yu., Matveeva V.G., Sulman E.M. // Rus. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. P. 721-730.

Supercritical solvent application in hydroconversion of heavy oil model compounds

Stepacheva A.A.¹, Monzharenko M.A.¹, Yakubenok K.V.¹, Drozdova D.I.¹, Gavrilenko A.V.¹,
Matveeva V.G.^{1,2}, Kosivtsov Yu.Yu.¹, Sulman M.G.¹

1 – Tver State Technical University, Tver, Russia

2 – Tver State University, Tver, Russia

E-mail a.a.stepacheva@mail.ru

Conversion of heavy oil fractions (oil residual, vacuum gas oil, etc.) is one of the main tasks in the oil industry. The high content of polyaromatic and sulfur-containing compounds in heavy oil fractions makes its fuel properties unsuitable for use in engines due to the high boiling point, high viscosity and low cetane number [1]. Currently, hydroconversion is one of the approaches widely used for processing oil fractions containing polyaromatic and heterocyclic hydrocarbons to produce light aromatic hydrocarbons [2].

The conversion of polyaromatic and heterocyclic compounds can be carried out using such processes as hydrogenation, hydrodesulfurization, hydrodeoxygenation, hydrodenitrogenation, hydrodemetallization and hydrocracking, the combination of which is called hydrotreatment [3]. These processes are characterized by high hydrogen consumption, as well as harsh reaction conditions, which increases the cost of heavy oil conversion [4]. Supercritical approaches can be successfully used to reduce or minimize hydrogen consumption. For example, water, light alcohols, and light hydrocarbons can serve as hydrogen donors in the supercritical state, which allows processes to be carried out in an inert atmosphere [5-7]. Supercritical water is most often used in the hydrotreatment of heavy oil fractions. The use of supercritical water in hydrocracking processes makes it possible to achieve both high conversion and yield of light fractions (gasoline, kerosene) due to hydrothermal destruction of heavy hydrocarbons. Studies show that the use of supercritical solvents, in addition to the high conversion of the feedstock, leads to a decrease in the viscosity and density of the resulting product, and also minimizes the deactivation of catalysts due to carbonization of the surface [6].

In this paper, the effect of supercritical solvents and the presence of hydrogen on the catalytic hydroconversion of model compounds of heavy oils (anthracene and dibenzothiophene) is studied. Taking into account the existing disadvantages of hydrocracking catalysts, new bifunctional systems combining a high surface area and a rigid structure of super-crosslinked polymers, high acidity of silicon dioxide and an active phase based on metal oxides have been developed [8].

Various alcohols (propanol-2, methanol, ethanol and their mixtures) as well as hexane in the supercritical state were used to convert the model compounds. The reactions were carried out both in the presence of hydrogen and in an inert atmosphere. Experiments have shown that the use of supercritical solvents significantly reduces the consumption of hydrogen. Hydrogen, in this

case, was mainly involved in the hydrogenation of polyaromatic and monoaromatic compounds formed.

Analysis of the liquid phase in the case of anthracene conversion showed the predominant formation of monoaromatic compounds, such as benzene, toluene, and xylenes. In addition, the formation of some amounts of dihydroanthracene, tetrahydroanthracene, diphenylethane, tetralin and decalin was observed. Analysis of the gas phase showed the formation of methane and ethylene in the presence of synthesized catalysts. It should be noted that an increase in the acidity of the catalyst led to the prevalent formation of monoaromatic products (mainly toluene).

In the case of dibenzothiophene conversion, the formation of small amount of diphenyl, which is the main product of classical desulfurization, was detected. It is interesting to note that when using supercritical solvents in the dibenzothiophene conversion, the main reaction products were linear and branched C₇-C₁₀ hydrocarbons. At the same time, the degree of sulfur removal was 99.9%. Analysis of the gas phase also showed the formation of light hydrocarbons (C₁-C₃) and hydrogen sulfide in the presence of synthesized catalysts.

Acknowledgments: The current work is financially supported by the Russian Science Foundation, grant № 19-79-10061, and the Russian Foundation for Basic Research, grants № 18-29-06004, 20-08-00080.

References:

- [1] Rada M.R., Rashidi A., Vafajoo L., Rashtchi M. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. Vol. 20. P. 4298-4303.
- [2] Oh Y., Noh H., Park H., Han H., Nguyen T.-B., Lee J.K. // *Catal. Today.* 2020. Vol. 352. P. 329-336.
- [3] Alshareef A.H. // *En. Fuel.* 2020. Vol. 34. P. 16-30.
- [4] Álvarez P., Browning B., Jansen T., Lacroix M., Geantet C., Pitault I., Tayakout-Fayolle M. // *Fuel Proc. Technol.* 2019. Vol. 185. P. 68-78.
- [5] Yeletsky P.M., Reina T.R., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Gerasimov E.Yu., Zaikina O.O., Bermúdez J.M., Arcelus-Arrillaga P., Yakovlev V.A., Millan M. // *Catal. Today.* 2019. Vol. 329. P. 197-205.
- [6] Kim D.-W., Jeon P.R., Moon S., Lee C.-H. // *En. Convers. Manage.* 2018. Vol. 161. P. 234-242.
- [7] Viet T.T., Lee J.-H., Ryu J.W., Ahn I.-S., Lee C.-H. // *Fuel.* 2012. Vol. 94. P. 556-562.
- [8] Stepacheva A.A., Markova M.E., Manaenkov O.V., Gavrilenko A.V., Sidorov A.I., Sulman M.G., Kosivtsov Yu.Yu., Matveeva V.G., Sulman E.M. // *Rus. Chem. Bull.* 2020. Vol. 69. P. 721-730.

Влияние концентрации наноразмерных частиц оксида железа на эффективность процесса субкритической деасфальтизации тяжелой нефти

Припахайло А.В., Андрушин М.А., Магомедов Р.Н., Марютина Т.А.

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

E-mail: pripakhaylo.av@mail.ru

Процесс сольвентной деасфальтизации (СДА) приобретает особое значение при переработке тяжелых нефтей и природных битумов, так как его применение не ограничено составом и свойствами используемого сырья, в частности высокой коксуемостью и содержанием металлов. В отличие от деструктивных процессов, СДА проводится при относительно низких температурах и отличается более низкими энергозатратами. Использование уникальных свойств растворителей в суб- и сверхкритическом состоянии, имеющих низкие значения вязкости и высокие коэффициенты диффузии, при реализации процессов СДА способствует турбулентному перемешиванию сырья и растворителя, увеличению скорости массопереноса и отделения фазы асфальта, а также обеспечивает снижение удельных капитальных и операционных затрат относительно традиционных процессов СДА [1,2]. При реализации топливного направления СДА использование алканов C_{5+} в качестве растворителей, обладающих высокой растворяющей способностью по отношению к компонентам нефтяных систем, приводит к выделению в образующуюся облагороженную/синтетическую нефть не только смол, но и части асфальтенов сырья, что сильно ухудшает ее качество.

Одним из перспективных направлений повышения эффективности сверхкритической экстракции и преодоления фундаментальных ограничений процесса, связанных с зависимостью качества продуктов разделения от их выхода, является введение в нефтяную систему твердых частиц, выступающих в качестве адсорбентов для асфальтенов и других полярных соединений нефти. В этой связи использование оксидов переходных металлов, таких как железо, в виде наноразмерных частиц обеспечивает высокую концентрацию доступных для сорбции активных центров в объеме системы, позволяя увеличить эффективность удаления асфальтенов и металлов из состава нефтяного сырья [3]. В результате процесса СДА данные частицы концентрируются в нерастворимой фазе асфальта и могут выступать катализаторами при дальнейшей переработке асфальто-смолистого концентрата.

Для процессов с добавками гетерогенных частиц весьма актуальным с точки зрения экономической привлекательности являются доступность/стоимость и расход используемых материалов/соединений. Помимо этого, концентрация частиц может влиять на механизм, параметры и селективность протекающих процессов, соответственно. В настоящем докладе представлены результаты исследования влияния концентрации вводимых в составе атмосферного остатка тяжелой высоковязкой нефти частиц оксида железа на параметры и

показатели процесса СДА с использованием пентана в субкритическом фазовом состоянии. Определено влияние концентрации на размер и дисперсность формируемых частиц, а также долю хемосорбированных на поверхности нефтяных компонентов. Установлено, что увеличение концентрации оксида железа в системе приводит к постепенному снижению выхода синтетической нефти за счет увеличения общей площади поверхности наночастиц доступной для сорбции как асфальтенов, так и нефтяных смол. Вместе с тем увеличение общей поверхности сорбента незначительно влияет на эффективность удаления асфальтенов и металлов из нефтяного остатка при добавках больше 1-2 % мас. Показано, что добавление наночастиц оксида железа в оптимальных концентрациях позволяет проводить процесс СДА при меньших соотношениях растворителя к сырью, кардинально улучшая качество получаемой синтетической нефти при незначительных изменениях ее выхода.

Полученные результаты работы использованы при разработке научных основ высокоэффективной технологии разделения и облагораживания тяжелых нефтей путем модификации процесса сверхкритической СДА за счет ввода в облагораживаемое сырье высокодисперсных сорбционных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-06044 мк).

Литература:

[1] Iqbal R., Khan A., Eng O., Floyd R. // PTQ. 2008. Q2.

[2] Zhao S., Xu C., Sun X.W., Chung K.H., Xiang Y. // Oil&Gas Journal. 2010. V. 108 (12). P. 52-58

[3] Магомедов, Р.Н., Припахайло А.В., Марютина Т.А. // «Сверхкритические флюиды: Теория и Практика». 2019. Т. 14. № 3. С. 56-63.

Effect of iron oxide nanoparticles concentration on the efficiency of subcritical deasphalting of heavy oil

Pripakhaylo A.V., Andryushin M.A., Magomedov R.N., Maryutina T.A.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry Russian Academy of Sciences,

Kosygin Str. 19, 119991, Moscow, Russia

E-mail: pripakhaylo.av@mail.ru

The solvent deasphalting (SDA) process is of particular importance in the refinery of heavy oils and natural bitumens, since its application is not limited by composition and properties of feedstock, in particular, high coking and metal content. In contrast to destructive processes, SDA is carried out at relatively low temperatures and is characterized by lower energy consumption. Usage of solvents' unique properties in sub- and supercritical states, which have low viscosity and high diffusion coefficient in SDA processes, causes turbulent mixing of feedstock and solvent, increase in mass-transfer rate, separation of asphalt and decrease of specific capital and operating costs compared to traditional SDA processes [1,2]. Not only resins are allocated into a generating refined/synthetic oil, but a part of asphaltenes are allocated as well, when alkanes C_{5+} , which have high dissolving ability towards oil components, are used as a solvent in a fuel-oriented SDA, what greatly worsens oil quality.

One of the promising directions of efficiency increase of supercritical extraction and overcoming of fundamental limitations of the process, tied to dependence of separation products quality on their yield, is introduction of solid particles into oil, which act like adsorbents for asphaltenes and other polar compounds. In this regard, usage of transition metal oxides, such as iron, in a form of nanoparticles provide high concentration of active and available for sorption centers, leading to increase in efficiency of asphaltenes and metal removal from oil feedstock [3]. As a result of SDA process these particles concentrate in the insoluble phase and can act as catalysts in further asphalt-resinous concentrate refining.

For processes with the addition of heterogeneous particles accessibility/price and material/compound flowrate used are rather relevant from economic point of view. Besides, particle concentration can influence mechanism, parameters and selectivity of ongoing processes. In this article dependence of iron oxide particle concentration in atmospheric residue of heavy high-viscosity oil on parameters of SDA process with the usage of subcritical pentane is researched. Influence of concentration on size and dispersion of particles formed, and proportion of chemisorbed on surface of oil components are defined. It is established, that increase in iron oxide concentration in system leads to gradual decline of synthetic oil yield by increasing available for sorption of both asphaltenes and resins surface area of nanoparticles. In the meantime, increase of sorbent surface insignificantly affects asphalt and metal removal efficiency from oil residue with additives more than 1-2% mass. It is shown, that the addition of iron oxide nanoparticles in optimal concentrations allows to carry out SDA process at lower ratios of solvent

to feedstock, what dramatically improves quality of produced synthetic oil with minor changes in its yield.

Obtained results were used in scientific foundations development for highly efficient separation technology and heavy oil refinery by modification of supercritical SDA process by introducing highly dispersed sorption materials into feedstock.

The work was financially supported by Russian Foundation for Basic Research (№18-29-06044).

Literature:

[1] Iqbal R., Khan A., Eng O., Floyd R. // PTQ. 2008. Q2.

[2] Zhao S., Xu C., Sun X.W., Chung K.H., Xiang Y. // Oil&Gas Journal. 2010. V. 108 (12). P. 52-58

[3] Магомедов, Р.Н., Припахайло А.В., Марютина Т.А. // «Сверхкритические флюиды: Теория и Практика». 2019. Т. 14. № 3. С. 56-63.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ

УДМ-1

Модификация полимерных мембран в среде сверхкритического CO₂

Сизов В.Е.¹, Зефилов В.В.^{1,2}, Галлямов М.О.¹

1 - Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

2 - Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской

Академии наук, Москва, Россия

ve.sizov@physics.msu.ru

В связи с постоянным увеличением потребления энергии необходимо правильно использовать получаемый ресурс. Оптимизация работы электрохимических источников тока позволит значительно сократить перерасход электроэнергии. Мы используем сверхкритический флюид как среду для модификации полимерных мембран применительно к ванадиевым проточным батареям.

Ванадиевые проточные батареи (ВПБ) – одни из наиболее актуальных источников тока. Высокая эффективность, отсутствие проблемы смешения электролитов, независимость выдаваемой мощности и запасенной энергии стимулируют к развитию данной технологии. Один из ключевых элементов ВПБ – ионообменные мембраны, которые обеспечивают транспорт протонов, а также препятствуют перемешиванию электролитов. Они должны быть химически и механически стабильны в агрессивной среде растворов ванадия.

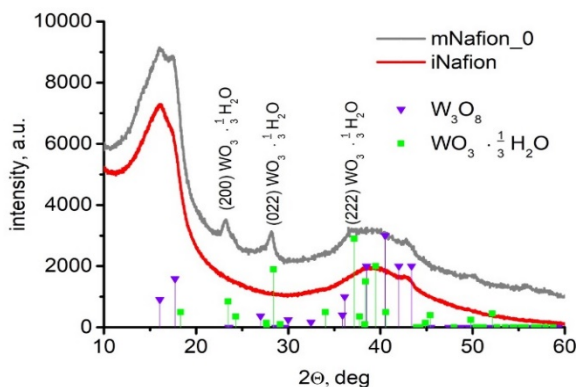


Рисунок 1. XRD спектр чистой мембраны Нафийон (красная линия) и мембраны с осажденными наночастицами оксидов вольфрама (серая линия).

Мембраны Нафийон наиболее распространенные для использования в ВПБ. Их микрофазно разделенная структура обеспечивает хороший протонный транспорт, в то время как основание из ПТФЭ делает их химически устойчивыми. Однако, высокая проницаемость ионов ванадия по гидрофильным каналам, а также высокая стоимость Нафийона требуют дальнейших исследований в данной области.

Мы предложили использовать скCO₂ как среду для растворения и доставки в каналы Нафийона неорганической фазы. В скCO₂ отсутствуют капиллярные эффекты, которые в классических методах внедрения препятствуют равномерному проникновению

растворителя, в то время как CO₂ с растворенным в нем прекурсором легко проникает через гидрофобную часть Нафиона [1].

С целью повышения протонной проводимости и снижения проницаемости по катионам ванадия мы предложили осадить наночастицы оксидов вольфрама в гидрофильных каналах Нафиона. Как известно, оксиды вольфрама в водной среде могут образовывать вольфрамовую кислоту [2]. Кроме того, разница в стоксовском радиусе протонов (H₃O⁺) и ионов ванадия (VO²⁺) позволяет проводить селекцию по размерам: наночастицы оксидов вольфрама механически забивают транспортные каналы, в результате чего их эффективный диаметр уменьшается, препятствуя транспорту относительно крупных ионов ванадия.

Экспозиция мембраны вместе с гексокарбонилем вольфрама в скCO₂ в присутствии кислорода при 120 °C приводила к однородному формированию наночастиц оксидов вольфрама в каналах Нафиона. С помощью XRD были определены две фазы оксидов в полимере: WO₃ · $\frac{1}{3}$ H₂O и W₃O₈ (Рисунок 1).

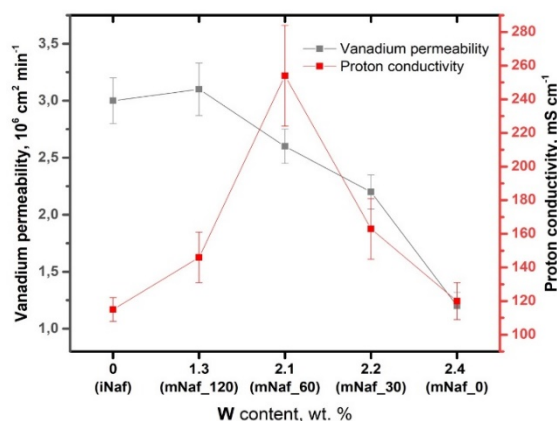


Рис. 2. Проницаемость по ионам ванадия и протонная проводимость мембран в зависимости от массового содержания оксидов вольфрама.

По мере увеличения содержания оксидов наблюдается немонокотное поведение протонной проводимости: значительно возрастает и достигает своего максимума при 2.1 wt.%, затем уменьшается до первоначального значения (Рис. 2). Это можно объяснить влиянием двух механизмов: увеличение проводимости за счет формирования вольфрамовой кислоты и механическая блокировка транспорта частицами. По той же причине, модификация приводит к постепенному снижению проницаемости по ионам ванадия.

Подводя итог, использование скCO₂ для модификации полимерных мембран – эффективный метод, требующий дальнейшего изучения.

- [1] A. S. Simonov *et al.*, “Modification of Nafion with silica nanoparticles in supercritical carbon dioxide for electrochemical applications,” vol. 564, no. March, pp. 106–114, 2018.
- [2] Y. M. Li, M. Hibino, M. Miyayana, and T. Kudo, “Proton conductivity of tungsten trioxide hydrates at intermediate temperature,” *Solid State Ionics*, vol. 134, no. 3–4, pp. 271–279, 2000.

Polymer membranes modification via supercritical CO₂

Sizov V.E.¹, Zefirov V.V.^{1,2}, Gallyamov M.O.¹

1 – M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

2 – A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

ve.sizov@physics.msu.ru

The energy consumption is growing from year to year and we have to use it properly. Electrochemical sources optimization will let us reduce energy waste. We suggest using supercritical CO₂ phase for polymer membranes modification for vanadium redox flow batteries (VRBs) applications.

Vanadium redox flow batteries seems to be one of the most actual sources nowadays due to their high efficiency, simple construction, electrolyte cross-contamination problem absence and output power and energy storage independence. The key component of the VRBs is ion-exchange membrane that provides proton transport and prevents vanadium ions' cross-contamination. Membrane should be mechanically and chemically stable in aggressive electrolyte media as well.

Currently, Nafion membranes are the most suitable ones for VRBs applications. It's microphase-separated structure allows to obtain high proton conductivity when PTFE backbone provides chemical stability. Though, high level of electrolytes cross-contamination through Nafion and it's extremely high cost leads to the further research in this field.

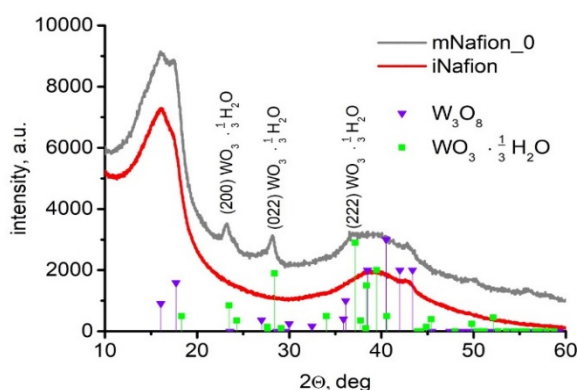


Fig. 1. The XRD patterns of pristine Nafion (red line) and Nafion with injected tungsten oxides (gray line).

In order to overcome the existing drawbacks we studied the techniques of membrane modifications via supercritical fluid for vanadium redox flow batteries (VRFBs) applications. Supercritical fluid, such as scCO₂, seems to be perfect phase for homogenous membrane modification due to the absence of capillary effects [1]. In our work, we suggested using scCO₂ for uniform inorganic phase injection inside polymer matrix.

With the aim of proton conductivity increase and vanadium ions' transport suppression we embedded tungsten oxides nanoparticles inside hydrophilic Nafion channels. Tungsten oxides are known to be able to form tungstic acid [2]. Moreover, difference of physical and Stokes radius of protons (H₃O⁺) and vanadium ions (VO²⁺) lets one make membrane selective: tungsten oxides

particles fill Nafion channels so their effective diameter reduces, preventing vanadium ions' transport.

The membranes were exposed with tungsten hexacarbonyl precursor at 120 °C in scCO₂ media in the oxygen presence. The exposition led to uniform tungsten oxides particles formation inside Nafion channels. According to the XRD results, WO₃ · $\frac{1}{3}$ H₂O and W₃O₈ phases were found in polymer matrix (Fig. 1). Inorganic phase concentration was varied by the means of oxides particles dissolvent in hydrogen peroxide.

With the tungsten oxides concentration increase a non-monotonic behavior of proton conductivity is observed with maximum at 2.1 wt. % (Fig. 2). It can be explained by two opposing mechanisms: tungstic acid presence leads to conductivity increase, when too high particle amount leads to mechanical blocking of the channels. For the same reason the vanadium permeability is suppressed with the inorganic phase concentration increase.

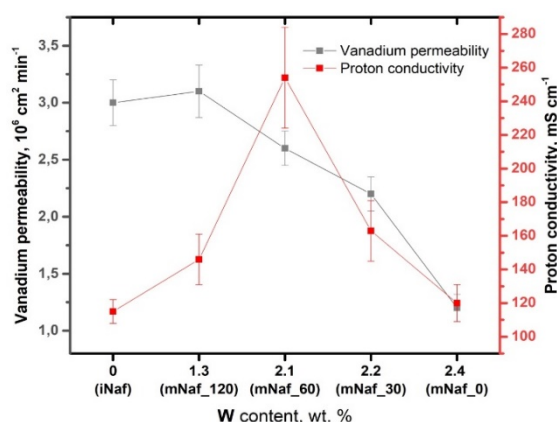


Fig. 2. Vanadium permeability and proton conductivity dependence on the tungsten weight content.

Summing up, using scCO₂ for membrane modification is an effective and profitable method, the potential of which has not been fully revealed yet.

- [1] A. S. Simonov *et al.*, "Modification of Nafion with silica nanoparticles in supercritical carbon dioxide for electrochemical applications," vol. 564, no. March, pp. 106–114, 2018.
- [2] Y. M. Li, M. Hibino, M. Miyayama, and T. Kudo, "Proton conductivity of tungsten trioxide hydrates at intermediate temperature," *Solid State Ionics*, vol. 134, no. 3–4, pp. 271–279, 2000.

УДМ-2

Формирование хитозановых гелей с металлическими наночастицами в растворах угольной кислоты под высоким давлением

Пестрикова А.А.¹, Стамер К.С.², Пигалёва М.А.², Галлямов М.О.^{1,2}

1 – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

2 – Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: pestrikova@ineos.ac.ru

Водный раствор угольной кислоты – это зелёный растворитель, значения pH которого можно изменять воздействием температуры и давления насыщающего воду CO₂. Известно, что такие среды применяются в области органического и кремнийорганического синтеза, однако, особенно интересной данная среда представляется для различных медицинских приложений. Во-первых, благодаря высокой биосовместимости, так как после сброса давления угольная кислота переходит в газ CO₂ и воду, во-вторых, из-за возникающего в такой среде антимикробного эффекта.

В представленной работе мы использовали угольную кислоту, полученную насыщением воды диоксидом углерода под давлением 300 атм, как растворитель для хитозана. Хитозан – это биосовместимый полимер, обладающий антимикробной и гемостатической активностью, а также мукоадгезивными свойствами, что позволяет получать на его основе биосовместимые покрытия, пластыри и гели [1].

Впервые были получены в растворах угольной кислоты под высоким давлением CO₂ стабильные хитозановые гидрогели с наночастицами серебра, золота, платины и меди. Физико-химические свойства полученных композитов были исследованы методами УФ и ИК спектроскопии, РФЭС, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, а также реологии [2-4].

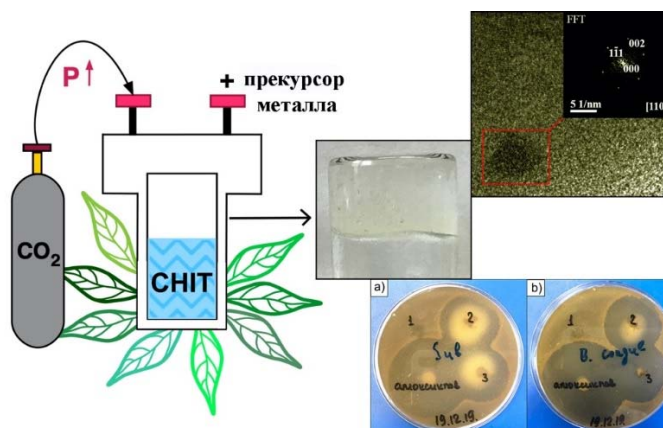


Рис. 1. (слева) Экспериментальная схема создания композитных гелей с наночастицами металла и хитозана, растворённого в угольной кислоте при давлении CO₂ в 300 атм, (справа) Фотография геля со стабилизированными хитозаном наночастицами платины, микрофотография наночастиц платины и иллюстрация антимикробного действия таких гелей.

Было установлено, что гидрогель формируется при взаимодействии хитозана с ионами металлов преимущественно с участием свободных аминогрупп полимера. По результатам УФ-видимой спектроскопии можно сделать вывод о восстановительных и стабилизирующих способностях хитозана, а также о том, что наночастицы металлов образуются в композите в процессе

гелеобразования. При этом время гелеобразования и восстановления ионов зависит от природы металла. Размеры получаемых сферических наночастиц металлов колеблются от 3 до 9 нм (рис.1.). При этом было обнаружено, что они равномерно распределены по всему объему гидрогеля.

Полученные композиты имеют достаточно выраженную антибактериальную активность против грамположительных бактерий, поэтому они имеют перспективу использования в медицинской промышленности для замены стандартных антибактериальных агентов и борьбы с антибиотико-резистентными формами бактерий.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-03-00348_а.

Литература:

- [1] I.V. Novikov, M.A. Pigaleva, S.S. Abramchuk, V.S. Molchanov, O.E. Philippova, M.O.Gallyamov // Carbohydrate Polymers, vol. 190, pp. 103–112, 2018.
- [2] I.V. Novikov, M.A. Pigaleva, E.E. Levin, S.S. Abramchuk, A.V. Naumkin, L. Helin, P. Andrij, M.O. Gallyamov // Colloid and Polymer Science, vol. 298, no. 9, pp. 1135–1148, 2020.
- [3] K.S. Stamer, M.A. Pigaleva, S.S. Abramchuk, M.O. Gallyamov // Doklady Physical Chemistry, vol. 495, pp. 166–170, 2020.
- [4] M.A. Pigaleva, I.V. Novikov, A.Y. Nikolaev, V.G. Vasil'ev, S.S. Abramchuk, A.V. Naumkin, N.A. Arkharova, V.S. Sadykova, A.E. Kuvarina, M.O. Gallyamov // Journal of Applied Polymer Science, vol. 138(11), e50006, 2021.

УДМ-3

Модификация полимерных матриц в среде сверхкритического диоксида углерода для электрохимических приложений

Зефилов В.В.^{1,2}, Сизов В.Е.¹, Галлямов М.О.^{1,2}

1 – *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

2 – *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской*

академии наук, Москва, Россия

vv.zefirov@physics.msu.ru

Проточные окислительно-восстановительные ванадиевые батареи являются перспективным и востребованным источником энергии, уже нашедшим реальное применение в быту, в первую очередь для крупных стационарных применений [1]. Однако их широкой коммерциализации препятствует высокая цена ключевого компонента – сепаратора, разделяющего два электролита, поэтому перед учёными лежит важная и актуальная задача разработки эффективных и дешёвых сепараторов, которые смогут обеспечить дальнейшее развитие таких перспективных источников тока как проточные батареи.

Проточные окислительно-восстановительные батареи состоят из двух основных частей: электродов, погружённых в положительный и отрицательный электролиты, включающие соответствующие ионы, а также сепаратора (как правило, полимерной мембраны), разделяющего ёмкости с электролитами. В случае ванадиевых проточных батарей на отрицательном электроде находится пара V^{2+}/V^{3+} , а на положительном – VO_2^+/VO^{2+} [2]. Задачей сепаратора является физическое разделение отрицательного и положительного электролитов, предотвращение их смешивания и протекания прямых электрохимических реакций между ними [3]. С другой стороны, для протекания тока в цепи необходимо, чтобы сквозь сепаратор могли проходить носители заряда (в данном случае – протоны). Таким образом, эффективная мембрана должна иметь высокую селективность по ионам ванадия и высокую протонную проводимость, а также достаточную химическую стабильность. Наиболее эффективны (и дороги) ионообменные мембраны. В случае же пористых мембран без функциональных ионообменных групп разделение электролитов происходит с помощью физического барьера. Разница в стоксовских радиусах между ионами ванадия и протонами (H_3O^+) позволяет использовать размер пор полимерной матрицы как инструмент контроля проводимости и селективности [4]. В качестве материала для пористых сепараторов как правило используются дешёвые полиолефиновые мембраны, обладающие высокой химической стабильностью, однако они недостаточно гидрофильны (а значит обладают низкой протонной проводимостью). Кроме того, размер их пор слишком велик, чтобы предотвращать кроссовер ионов ванадия. Таким образом, стоит задача модификаций подобных мембран, способных как повысить гидрофильность, так и сократить размер пор.

В работе представлен новый метод модификации полиолефиновых мембран с помощью осаждения на них хитозана, растворенного в водной угольной кислоте под

высоким давлением. Вода, насыщающая диоксид углерода под давлением в реакторе, превращается в угольную кислоту, которая способствует растворению хитозана. Экспонирование полиолефиновой мембраны в таком растворе приводит к тому, что растворенный хитозан из-за высокого давления среды глубоко проникает в поры по всей толщине мембраны. В результате на поверхности и в порах мембраны образуется хитозановая пленка, толщину которой можно регулировать, изменяя время осаждения. Полученные композитные материалы обладают повышенным сродством к воде, что приводит к значительному увеличению их протонной проводимости и позволяет потенциально использовать их в качестве сепаратора водных электролитов в проточных окислительно-восстановительных батареях. Кроме того, благодаря нанесению хитозанового покрытия можно уменьшить размер пор, что означает уменьшение ионной проницаемости для ионов ванадия, что также является положительным аспектом. В работе было показано, что предлагаемая обработка увеличивает ионную селективность мембран в диапазоне от $0,2 \cdot 10^7$ мс·мин/см³ до $5 \cdot 10^7$ мс·мин/см³. Выявление оптимального баланса между протонной проводимостью и ионной проницаемостью позволит получить дешевые мембраны, применимые в реальных проточных окислительно-восстановительных батареях.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-33-90197.

Литература:

- [1] Weber AZ, Mench MM, Meyers JP, et al (2011) Redox flow batteries: A review. J Appl Electrochem 41:1137–1164
- [2] Skyllas-Kazacos M, Chakrabarti MH, Hajimolana SA, et al (2011) Progress in Flow Battery Research and Development. J Electrochem Soc 158:R55–R79
- [3] Mohammadi T, Skyllas-Kazacos M (1995) Characterisation of novel composite membrane for redox flow battery applications. J Memb Sci 98:77–87
- [4] Xi X, Ding C, Zhang H, et al (2015) Solvent responsive silica composite nanofiltration membrane with controlled pores and improved ion selectivity for vanadium flow battery application. J Power Sources 274:1126–1134

Modification of polymer matrices in supercritical carbon dioxide for electrochemical applications

Zefirov V.V.^{1,2}, Sizov V.E.¹, Gallyamov M.O.^{1,2}

1 – M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

2 – A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

vv.zefirov@physics.msu.ru

Vanadium redox flow batteries (VRFB)s are a promising source of energy that has already found real applications in everyday life, primarily for large-scale stationary applications [1]. However, its widespread commercialization is hindered by the high price of a key component - a separator; therefore, scientists face an important and urgent task of developing efficient and cheap separators that can ensure the further development of such promising energy sources as redox flow batteries.

Vanadium redox flow batteries consist of two main parts: electrodes immersed in positive and negative electrolytes and a separator (usually a polymer membrane) that separates the volumes with electrolytes. In the case of vanadium redox flow batteries, the negative electrode contains a pair of V^{2+}/V^{3+} , and the positive electrode contains VO_2^+/VO^{2+} [2]. The task of the separator is the physical separation of negative and positive electrolytes, preventing their mixing and direct electrochemical reactions between them [3]. On the other hand, it is necessary that charge carriers (in this case, protons) can pass through the separator. Thus, an effective membrane should have a high selectivity for vanadium ions and a high proton conductivity, as well as sufficient chemical stability. The most effective (and expensive) type of separators are ion-exchange membranes. In the case of porous membranes without functional ion-exchange groups, electrolyte separation occurs using a physical barrier. The difference in Stokes radii between vanadium ions and protons (H_3O^+) makes it possible to use the pore size of the polymer matrix as a tool for controlling the conductivity and selectivity [4]. As a material for porous separators, as a rule, cheap polyolefin membranes with high chemical stability are used, but they are not hydrophilic enough (which means they have low proton conductivity). In addition, their pore size is too large to prevent vanadium ions crossover. Thus, the task is to modify such cheap membranes that can both increase the hydrophilicity and reduce the pore size.

This work presents a new method for modifying polyolefin membranes, which explores the deposition on them of chitosan dissolved in aqueous carbonic acid under high pressure. Pressurised carbon dioxide saturating water in a reactor is converted into carbonic acid, which favours the dissolution of chitosan. Exposure a polyolefin membrane in this reactor leads to the effect that the dissolved chitosan, due to the high pressure of the medium, penetrates deeply into the pores throughout the entire thickness of the membrane. As a result, a chitosan film is formed on the surface and in the pores of the membrane, the thickness of which can be controlled by changing the deposition time. The resulting composite materials have an increased affinity for

water, which leads to a significant increase in their proton conductivity and allows them to be potentially used as a separator of aqueous electrolytes in VRFBs. Furthermore, due to the application of a chitosan coating, it is possible to reduce the pore size, which means a decrease in the ionic permeability for vanadium ions, which is also a positive aspect. Indeed, it was shown that the proposed treatment increases the ionic selectivity of membranes in the range from $0.2 \cdot 10^7$ ms·min/cm³ to $5 \cdot 10^7$ ms·min/cm³. The finding the optimal balance between proton conductivity and ionic permeability will allow to obtain cheap membranes applicable in real VRFBs.

Acknowledgement. This work was supported by the Russian Science Foundation, grant № 19-33-90197.

References:

- [1] Weber AZ, Mench MM, Meyers JP, et al (2011) Redox flow batteries: A review. *J Appl Electrochem* 41:1137–1164
- [2] Skyllas-Kazacos M, Chakrabarti MH, Hajimolana SA, et al (2011) Progress in Flow Battery Research and Development. *J Electrochem Soc* 158:R55–R79
- [3] Mohammadi T, Skyllas-Kazacos M (1995) Characterisation of novel composite membrane for redox flow battery applications. *J Memb Sci* 98:77–87
- [4] Xi X, Ding C, Zhang H, et al (2015) Solvent responsive silica composite nanofiltration membrane with controlled pores and improved ion selectivity for vanadium flow battery application. *J Power Sources* 274:1126–1134

УДМ-4

Гидрирование диоксида углерода на нанесенных Fe и FeCr катализаторах

Ким О.А.¹, Коклин А.Е.², Богдан В.И.^{1,2}

1 – МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

2 – Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: ssana0102@gmail.com

Увеличение содержания парниковых газов в атмосфере приводит к негативным климатическим изменениям и ухудшению экологической обстановки на планете. Наибольший вклад в изменения вносит углекислый газ, выбросы которого возникают за счет сжигания ископаемых источников топлива и развития промышленных процессов. Снижение выбросов недостаточно для сокращения общего количества CO₂. В этой связи активно разрабатываются различные пути улавливания и последующей утилизации диоксида углерода. Одним из подходов к утилизации CO₂ является его каталитическое гидрирование в различные химически ценные продукты [1-2]. Целью данной работы являлось изучение эффективности катализаторов и расчет молекулярно-массового распределения продуктов гидрирования.

Восстановление CO₂ в сверхкритических условиях на Fe- и FeCr- катализаторах приводит к образованию монооксида углерода, метана и других углеводородов.

Нами был приготовлен ряд Fe и FeCr катализаторов с различным содержанием металлов, нанесенных на синтетический углеродный носитель Сибунит: 20Fe1Cr/C, 5Fe5Cr/C, 5Fe1Cr/C, 5Fe0.25Cr, 0.25Fe0.25Cr, 5Cr/C и 20Fe1K/C, 5Fe0.25K. Исследованы термодинамические и кинетические характеристики гидрирования в диапазоне температур 200-400 °С при давлении 75-85 атм, соотношение CO₂:H₂ составляло 1:1, объемная скорость подачи реагентов 4800 ч⁻¹ (при н.у.)

Табл. 1. Гидрирование CO₂ на различных железохромовых катализаторах при 400 °С и 75-85 атм

Катализатор	Конверсия CO ₂ , %	Селективность, %	
		CO	C _x H _y
5Cr/C	25	100	0
5Fe5Cr/C	22	98	2 ^a
5Fe1Cr/C	23	98	2 ^a
5Fe0.25Cr/C	20	89	11 ^a
5Fe0.25K/C	19	73	27 ^b

^a CH₄ и следовые количества C₂-C₄, ^b углеводороды C₁-C₁₂

Показано, что в зависимости от нанесенного металла меняется состав образующихся продуктов. Использование FeCr-катализаторов (с соотношением Fe:Cr = 1:1 и 5:1) приводит к

образованию только монооксида углерода, а использование Fe-катализатора (промотированного калием) также и к смеси углеводородов C1-C12+, соотношение которых подчиняется распределению Андерсона-Шульца-Флори (рис.1). Рассчитано молекулярно-массовое распределение углеводородов и значение фактора роста цепи (α).

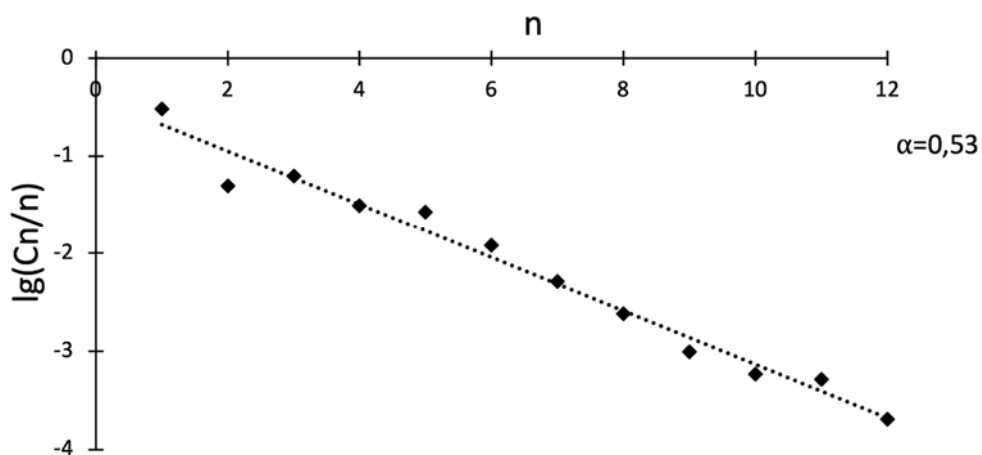


Рис. 1. Распределение углеводородов, образующихся при гидрировании CO_2 на катализаторе $5\text{Fe}0.25\text{K}/\text{C}$ при $400\text{ }^\circ\text{C}$ и 85 атм

Литература:

- [1] Wang W., Wang Sh., Ma X., Gong J. // Chem. Soc. Rev. 2011. V.40. P.3703–3727.
- [2] Yang H., Zhang Ch., Peng G., Wang H., Li X., Zhong L., Wei W., Sun Y. // Catal. Sci. Technol. 2017. V.7. P.4580.

Carbon dioxide hydrogenation on supported Fe and FeCr catalysts

Kim O.A.¹, Koklin A.E.², Bogdan V.I.²

1 - Lomonosov Moscow State University,
Department of Chemistry, Moscow, Russia

2 – N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia

E-mail: ssana0102@gmail.com

The increase of greenhouse gases in the atmosphere leads to negative climatic changes and deterioration of the ecological situation on the planet. The largest contributor to the changes is carbon dioxide, whose emissions arise from the combustion of fossil fuels and the development of industrial processes. Reducing emissions is not enough to reduce the total amount of CO₂. In this regard, various ways of capturing and subsequent utilization of carbon dioxide are being actively developed. One approach to CO₂ utilization is its catalytic hydrogenation into various chemically valuable products [1-2]. The purpose of this work was to study the efficiency of the catalysts and calculate the molecular weight distribution of the hydrogenation products.

The reduction of CO₂ under supercritical conditions on Fe- and FeCr-catalysts leads to the formation of carbon monoxide, methane and other hydrocarbons.

We have prepared a number of Fe and FeCr catalysts with various metal contents supported on synthetic carbon material Sibunit: 20Fe1Cr/C, 5Fe5Cr/C, 5Fe1Cr/C, 5Fe0.25Cr, 0.25Fe0.25Cr, 5Cr/C and 20Fe1K/C, 5Fe0.25K. Thermodynamic and kinetic characteristics of CO₂ hydrogenation in a temperature range of 200-400 °C at a pressure of 75-85 atm with CO₂:H₂ ratio of 1:1, and gas hour space velocity of 4800 h⁻¹ (NTP) were investigated.

Table 1. Hydrogenation of CO₂ on FeCr catalysts at 400 °C and 75-85 atm

Catalyst	Conversion of CO ₂ , %	Selectivity, %	
		CO	C _x H _y
5Cr/C	25	100	0
5Fe5Cr/C	22	98	2 ^a
5Fe1Cr/C	23	98	2 ^a
5Fe0.25Cr/C	20	89	11 ^a
5Fe0.25K/C	19	73	27 ^b

^a CH₄ and trace amounts of C₂-C₄, ^b C₁-C₁₂ hydrocarbons

It is shown that depending on the supported metal the composition of the formed products changes. The use of FeCr catalysts (with Fe:Cr ratio of 1:1 and 5:1) leads to the formation of

carbon monoxide only, while the use of Fe catalyst (promoted with potassium) also leads to a mixture of C₁-C₁₂₊ hydrocarbons, the ratio of which obeys the Anderson-Schulz-Flory distribution (Fig. 1). The molecular weight distribution of the hydrocarbons and the value of the chain growth factor (α) were calculated.

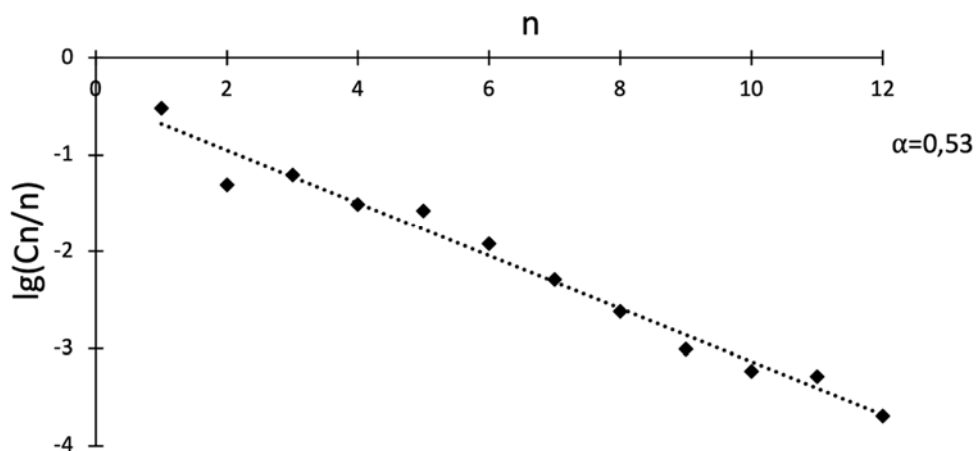


Fig. 1. Distribution of hydrocarbon products formed during CO₂ hydrogenation on 5Fe0.25K/C catalyst at 400 °C and 85 atm

References:

- [1] Wang W., Wang Sh., Ma X., Gong J. // Chem. Soc. Rev. 2011. V.40. P.3703–3727.
- [2] Yang H., Zhang Ch., Peng G., Wang H., Li X., Zhong L., Wei W., Sun Y. // Catal. Sci. Technol. 2017. V.7. P.4580.

УДМ-5

Трансформация гидролизного лигнина и лигносульфоната натрия в водной среде в суб- и сверхкритических условиях

Боброва Н.А.^{1,2}, Мишанин И.И.², Коклин А.Е.², Богдан В.И.^{1,2}

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

2 – Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
E-mail: nat.bobrowa@yandex.ru

Лигнин (от лат. lignum — дерево, древесина) – сложный ароматический гетерополимер, часть древесины и растений. В настоящее время лигнин рассматривается как альтернатива ископаемому сырью для синтеза биотоплива и других химических материалов. Целью настоящей работы являлось исследование трансформации гидролизного лигнина и лигносульфоната натрия в суб- и сверхкритической воде.

Эксперименты проводили в трубчатом реакторе проточного типа (нержавеющая сталь марки 316) в температурном диапазоне 300-500 °С, при давлении выше 100 атм и скорости подачи водного раствора 0.5 мл/мин.

Показана трансформация лигнинов с образованием ароматических производных. При температуре 400 °С и выше крупные частицы не обнаружены. Изучено влияние наноразмерных частиц железа (полученных методом лазерной абляции) на трансформацию лигнина и лигносульфоната натрия. Структура исходного субстрата была проанализирована методом 2D ЯМР спектроскопии. Предположительно, различия в трансформации лигнинсодержащих материалов определяются устойчивостью их структур к температуре.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-06072.

Transformation of hydrolysis lignin and sodium lignosulfonate in an aqueous medium in sub- and supercritical conditions

Bobrova N.A.^{1,2}, Mishanin I.I.², Koklin A.E.², Bogdan V.I.^{1,2}

¹ *Department of Chemistry, M. V. Lomonosov Moscow State University,
1/3 Leninskie Gory, 119991, Moscow, Russian Federation*

² *N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
47 Leninsky prop., 119991, Moscow, Russian Federation*

E-mail: nat.bobrova@yandex.ru

Lignin (from Latin lignum — wood) is a complex aromatic heteropolymer, a part of wood and plants. Currently, lignin is considered as an alternative to fossil raw materials for the synthesis of biofuels and other chemical products. The purpose of this work was to study hydrolysis lignin and sodium lignosulfonate transformation in sub- and supercritical water.

Experiments were carried out in a stainless steel tubular flow-type reactor in the temperature range of 300-500 °C, at a pressure above 100 bar and a feed rate of aqueous solution of 0.5 ml/min.

The transformation of lignins proceeds with the formation of aromatic compounds. At a temperature of 400 °C and above, no large particles were detected. The effect of nanoscale iron particles (obtained by laser ablation) on the transformation of lignin and sodium lignosulfonate was investigated. The structure of the initial substrate was analyzed by 2D NMR spectroscopy. The differences in the transformation of lignin-containing materials products probably are associated with the stability of its structures to temperature.

Acknowledgements: the authors express their gratitude to the Russian Foundation for Basic Research (RFBR) for supporting the research conducted under grant № 18-29-06072.

Механизм высвобождения нитроксильных радикалов из матриц поли-D,L-лактида в процессе их деградации

Иванова Т.А.¹, Голубева Е.Н.¹, Чумакова Н.А.^{1,2}, Кузин С.В.³, Тимашев П.С.^{1,4-6}, Шпичка А.И.⁴, Мельников М.Я.¹

1 – МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

2 – ИХФ РАН, Москва, Россия

3 – ETH Zurich, Laboratory of Physical Chemistry

4 – Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова

5- ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

6- ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Tatianaivanovamsu@gmail.com

Полимерные матрицы, допированные лекарственными соединениями, являются перспективными материалами медицинского назначения. Они могут быть получены в различных формах: пористые матриксы, пленки, таблетки, микрочастицы и др. Вспенивание и импрегнация полимеров в среде сверхкритического CO₂, - один из способов получения пористых полимерных структур [1,2]. Данный метод позволяет варьировать характеристики получаемых матриц за счет изменения параметров СКФ процесса и, кроме того, избегать наличия токсичных органических растворителей в конечных продуктах. В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны пористые матриксы и пленки из биосовместимого и биodeградируемого полимера - поли-D,L-лактида (PDLLA), допированного спиновыми зондами - нитроксильными радикалами. Пленки получали путем измельчения и прессования матрикса, импрегнированного зондами в сверхкритическом CO₂. Для использования подобных структур в медицине необходимо установить кинетические закономерности набухания и гидролиза полимерных матриц, а также высвобождения молекул допанта из них. Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволяет наблюдать за процессами высвобождения молекул парамагнитного допанта в водную среду и изменениями, происходящими в структуре матрицы в ходе ее набухания и гидролиза.

В данной работе показано, что высвобождение радикала TEMPONE из пористых матриксов в фосфатный буферный раствор (PBS), pH=7.4 (*in vitro*) подчиняется закону Фика. Кинетика высвобождения зондов из плёнок PDLLA в водную среду значительно сложнее. На основании совместного анализа кинетических кривых высвобождения нитроксильных радикалов из плёнок PDLLA, динамики изменения формы спектров ЭПР зондов в матрице полилактида, а также оптических и СЭМ микрофотографий образцов установлено существование двух этапов порообразования в ходе набухания и гидролиза полимера. Установлено, что высвобождение низкомолекулярных веществ из пленок PDLLA происходит, в основном, в результате диффузии через поры, связанные с поверхностью пленки и возникающие в ходе набухания и гидролиза полимера. Предложена диффузионная модель для описания кинетических кривых высвобождения допанта из пленок PDLLA.

Сравнение процессов деградации пленок PDLLA, допированных нитроксильными радикалами TEMPOL и TEMPONE, *in vitro* и *ex vivo* (в питательной среде, содержащей клеточные сфероиды из мезенхимных стромальных клеток) показало, что набухание и порообразование в системах «TEMPONE/питательная среда/клеточные сфероиды» и «TEMPONE/питательная среда» происходят медленнее, чем в системе «TEMPOL/PBS». Возможно, наблюдаемая разница связана с различными механизмами порообразования в питательной среде и в PBS.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-06059

Литература:

[1] Abate M.T., Ferri A., Guan J., Chen G., Nierstrasz V. Impregnation of Materials in Supercritical CO₂ 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.

Nitroxyl radicals release mechanism from poly-D, L-lactide matrices in the process of their degradation

Ivanova T.A.¹, Golubeva E.N.¹, Chumakova N.A.^{1,2}, Kuzin S.V.³, Timashev P.S.^{1,4-6},
Spichka A.I.⁴, Melnikov M.Ya.¹

1 – Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department

2 – ICP RAS, Moscow, Russia

3 – ETH Zurich, Laboratory of Physical Chemistry

4 - Institute for Regenerative Medicine, Sechenov University

5 - Institute of Photonic Technologies, Research Center "Crystallography and Photonics", RAS

6 - N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, RAS

Tatianaivanovamsu@gmail.com

Polymer matrices doped with medicinal compounds are promising materials for medical use. They can be obtained in various forms: porous matrices, films, tablets, microparticles, etc. Foaming and impregnation of polymers in supercritical CO₂ is one of the ways to obtain porous polymer structures [1,2]. This method makes it possible to vary the characteristics of the resulting matrices by changing the parameters of the SCF process and, besides, to avoid the presence of toxic organic solvents in the final products. In this work, the objects of study were porous matrices and films made of a biocompatible and biodegradable polymer - poly-D, L-lactide (PDLLA), doped with spin probes - nitroxyl radicals. Films were obtained by crushing and pressing a matrix impregnated with probes in supercritical CO₂. To use such structures in medicine, it is necessary to establish the kinetic laws of the swelling and hydrolysis of polymer matrices, as well as the release of dopant molecules from them. The electron paramagnetic resonance (EPR) method makes it possible to observe the processes of the release of paramagnetic dopant molecules into an aqueous medium and changes in the matrix structure during its swelling and hydrolysis.

This work shows that the TEMPONE radical release from porous matrices into phosphate-buffered saline (PBS), pH = 7.4 (*in vitro*), obeys Fick's law. The kinetics of probes release from PDLLA films into aqueous media is much more complicated. Based on a joint analysis of the kinetic curves of nitroxyl radicals release from PDLLA films, the dynamics of shape changes of the EPR spectra of probes in the polylactide matrix, as well as optical and SEM micrographs of the samples, the existence of two stages of pore formation during the swelling and hydrolysis of the polymer was established. It was found that the release of low molecular weight substances from PDLLA films occurs mainly as a result of diffusion through pores associated with the film surface and arising during the swelling and hydrolysis of the polymer. A diffusion model is proposed to describe the kinetic curves of dopant release from PDLLA films. Comparison of the degradation processes of PDLLA films doped with TEMPOL and TEMPONE nitroxyl radicals, *in vitro* and *ex vivo* (in a nutrient medium containing cell spheroids from mesenchymal stromal cells) showed that swelling and pore formation in the «TEMPONE/nutrient medium/cell spheroids» systems and «TEMPONE/culture medium» are slower than in the «TEMPOL/PBS system». The observed

difference is probably associated with different pore formation mechanisms in the nutrient medium and PBS.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grants 18-29-06059 and 20-02-00712)

Literature:

[1] Abate M.T., Ferri A., Guan J., Chen G., Nierstrasz V. Impregnation of Materials in Supercritical CO₂ to Impart Various Functionalities, in *Advanced Supercritical Fluids Technologies* / ed. Igor Pioro. London: IntechOpen Limited, 2020.

[2] Champeau M., Thomassin J.-M., Tassaing T., Jérôme C. J. *Control. Release*. 2015. Vol. 209. P. 248.

Самоконденсация ацетона на станнатах стронция и бария в сверхкритических условиях

Смирнов А.В.^{1,2}, Машенко Н.В.¹, Коклин А.Е.¹, Богдан В.И.^{1,2}

1 – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия

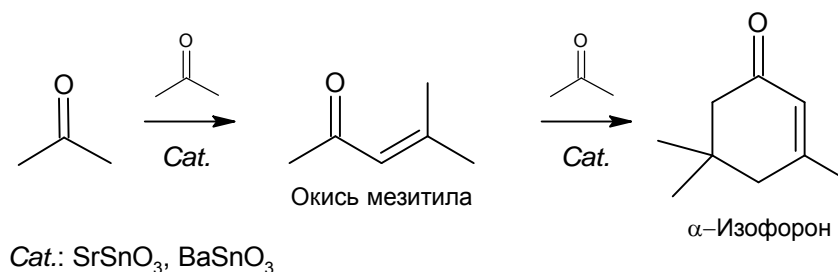
2 – Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
smiav9@yandex.ru

Ацетон используется для получения широкого ряда промышленно значимых соединений: диацетонового спирта, окиси мезитила, изофорона, метилизобутилкетона. Общей стадией синтеза этих соединений является альдольная конденсация ацетона. Традиционно данную реакцию проводят в присутствии гидроксидов щелочных или щелочноземельных металлов, с последующей кислотной дегидратацией с образованием окиси мезитила. Существенную трудность составляет очистка конечных продуктов и утилизация образующихся минеральных отходов.

Общим недостатком известных гетерогенных катализаторов (оксиды щелочноземельных металлов, оксиды магния, промотированные щелочными металлами, смешанные оксиды Mg-Al и Mg-Zr), является их быстрая дезактивация, вызванная зауглероживанием поверхности, что ведет к блокировке активных центров. Один из подходов к повышению стабильности работы гетерогенных катализаторов заключается в проведении реакции в сверхкритических условиях. Низкие критические параметры ацетона (235 °С и 47 атм) позволяют использовать его как в качестве субстрата, так и реакционной среды.

Цель данной работы заключалась в изучении процесса самоконденсации ацетона в сверхкритических условиях с использованием в качестве катализаторов станнатов и стронция и бария – SrSnO₃ и BaSnO₃.

Эксперименты проводили в трубчатом реакторе проточного типа из нержавеющей стали в диапазоне температур 300-400 °С и давлений 50-130 атм.



Основными продуктами конденсации ацетона являлись окись мезитила и изофорон. Станнаты стронция и бария проявили высокую каталитическую активность в данном процессе. Показано, что степень конверсии и глубина конденсации ацетона возрастают при увеличении давления и температуры.

Self-condensation of acetone on strontium and barium stannates under supercritical conditions

Smirnov A.V.^{1,2}, Mashenko N.V.¹, Koklin A.E.¹, Bogdan V.I.^{1,2}

1 - N.D. Zelinsky institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences

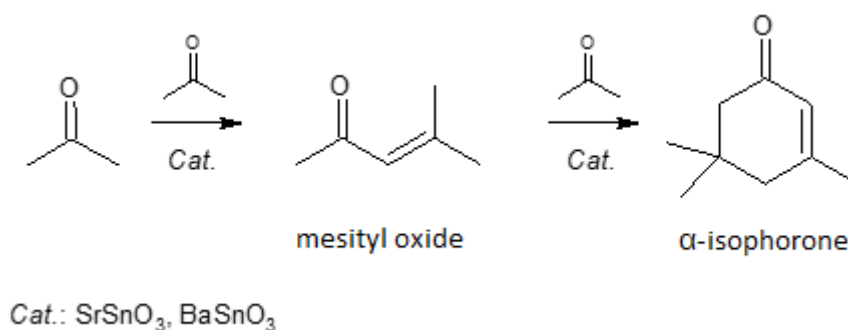
2 - Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow, Russia
smiav9@yandex.ru

Acetone is used to produce a wide range of industrially significant compounds: diacetone alcohol, mesityl oxide, isophorone, and methyl isobutyl ketone. A common step in the synthesis of these compounds is the aldol condensation of acetone. Traditionally, this reaction is carried out in the presence of hydroxides of alkaline or alkaline earth metals, followed by acid dehydration to form mesityl oxide. A significant difficulty is the cleaning of the final products and the disposal of the resulting mineral waste.

A common disadvantage of the known heterogeneous catalysts (oxides of alkaline earth metals, magnesium oxides promoted by alkali metals, mixed oxides of Mg-Al and Mg-Zr) is their rapid deactivation caused by carburization of the surface, which leads to blocking of the active centers. One approach to improving the stability of heterogeneous catalysts is to conduct the reaction under supercritical conditions. The low critical parameters of acetone (235 °C and 47 atm) allow it to be used both as a substrate and as a reaction medium.

The aim of this work was to study the process of self-condensation of acetone under supercritical conditions using strontium and barium stannates (SrSnO₃ and BaSnO₃) as catalysts.

The experiments were carried out in a tubular flow-type reactor made of stainless steel in the temperature range of 300-400 °C and pressures of 50-130 atm.



The main products of acetone condensation were mesityl oxide and isophorone. Strontium and barium stannates showed high catalytic activity in this process. It is shown that the degree of conversion and the depth of condensation of acetone increase with increasing pressure and temperature.

УДМ-8

Исследование процессов пластификации и вспенивания полимерных материалов в сверхкритическом диоксиде углерода

Минаева С.А.¹, Епифанов Е.О.¹, Минаев Н.В.¹, Попов В.К.¹, Зимняков Д.А.²

1 – ИФТ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Троицк, Россия

2 – СГТУ имени Ю.А. Гагарина, Саратов, Россия

3 – Институт проблем точной механики и управления РАН, Саратов, Россия

E-mail minaeva.svetlana@gmail.com

Технологии, основанные на использовании сверхкритических флюидов (СКФ), в настоящее время широко применяются для реализации и исследования разнообразных физико-химических процессов. Особый интерес представляет возможность проводить модификацию пластифицирующихся в среде сверхкритического диоксида углерода (scCO_2) полимерных материалов, которые после сброса давления, формируют в процессе их вспенивания пористые микро- и макроструктуры с заданными параметрами. Изменяя параметры среды scCO_2 , можно получать высокопористые (≥ 60 % объема) структуры с различной архитектурой из биосовместимых полимерных материалов, которые могут быть использованы в качестве биорезорбируемых матриц для тканевой инженерии и регенеративной медицины. В подавляющем большинстве работ исследование элементарных физических процессов, протекающих в подобных системах, производится на сугубо качественном уровне. Настоящая экспериментальная работа направлена на проведение систематических экспериментальных исследований влияния технологических параметров СКФ-синтеза (начальных значений температуры и давления в системе, а также параметров процесса сброса давления) для биосовместимых полимеров на морфологию создаваемых из них биорезорбируемых матриц.

Исследование проводилось на разработанной и собранной в лабораторных условиях экспериментальной системе, включающей комплекс оптических методов диагностики формируемых вспененных полимерных структур и в реальном масштабе времени [1].

Эксперименты по исследованию процесса вспенивания полимерных образцов проводились следующим образом. Небольшое количество (~ 20 мг) мелкодисперсного порошка (средний размер частиц около 50-100 мкм) предварительно криоизмельченных исходных гранул полилактида PDL 04 (Corbion, Netherlands) помещалось в стеклянную оправу, которая фиксировалась на металлическом держателе с помощью металлических упоров и капли клея на основе цианоакрилата. После этого держатель с образцом помещали в предварительно нагретый до заданной температуры (от 35 до 85 °С) реактор высокого давления, который продували углекислым газом (для удаления атмосферного воздуха) и затем герметично закрывали. Затем, в течение 5-10 минут (в зависимости от выбранной плотности диоксида углерода) происходил постепенный напуск CO_2 до необходимых значений. После выдержки всей системы в течение заранее выбранного времени (стандартно 30 минут), синхронно открывался дозировочный спускной вентиль, запускалась

видеозапись одновременно с двух цифровых видеокамер, запускалась регистрация значений температуры и давления в реакторе. Компьютерная программа показывала расчетное значение давления, которое должно быть в текущий момент времени в реакторе, обеспечивающее одинаковую скорость сброса на протяжении всего процесса декомпрессии. При необходимости, с помощью регулировочного винта, в ручном режиме, скорость сброса слегка корректировалось для соответствия расчетным значениям. По окончании сброса, реактор открывался, образец извлекался из держателя и маркировался. Примеры полученных образцов показаны на рисунке 1.

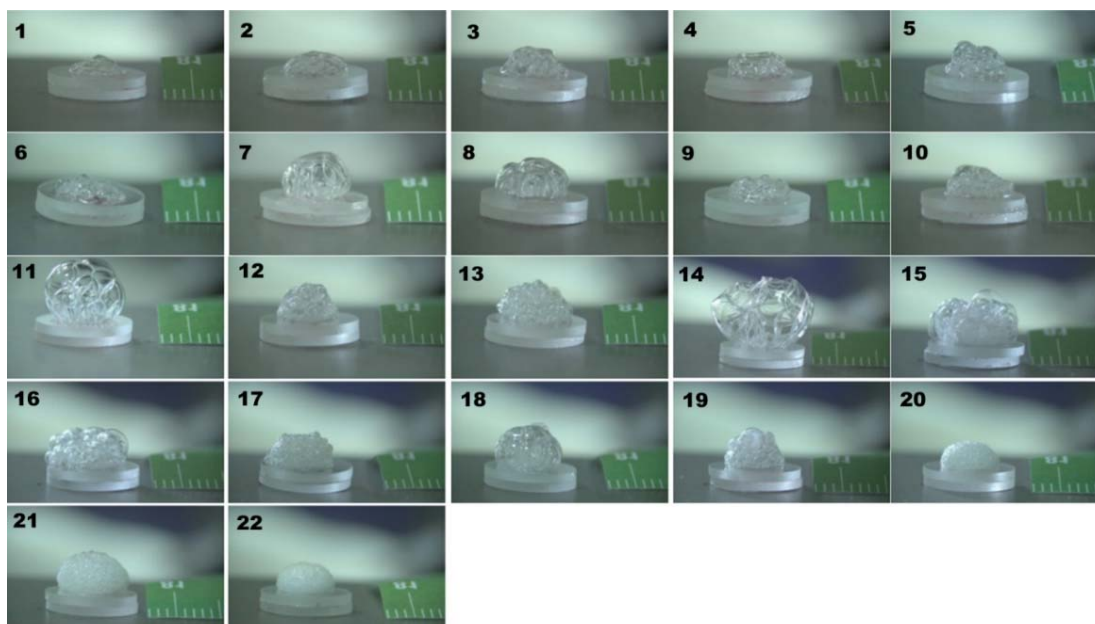


Рис. 1. Фотографии вспененных образцов из полилактид

На основе этих экспериментов созданы и апробированы теоретические модели для количественного описания эволюции микро- и макроструктур в неравновесных системах на основе СКФ-пластифицированных полимерных материалов при реализации различных сценариев изменения внешних условий (в частности, давления пластифицирующего СКФ агента) [2].

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-06024 мк) в части проведения экспериментов по квазиизотермическому СКФ вспениванию полимерных материалов и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография фотоника” РАН в части развития новых сверхкритических технологий для задач регенеративной медицины и фармации.

Литература:

- [1] Epifanov E.O., Minaeva S.A., Zimnyakov D.A. An Apparatus for Research on Processes of Plasticization and Foaming of Polymeric Materials in Supercritical Media // Instruments Exp. Tech. - 2020. - Vol. 63 - № 5. - P. 773–775
- [2] Zimnyakov D., Zdrajevsky R., Minaev N., Epifanov E., Popov V., Ushakova O. Extreme Foaming Modes for SCF-Plasticized Polylactides: Quasi-Adiabatic and Quasi-Isothermal Foam Expansion // Polymers (Basel). - 2020. - Vol. 12 - № 5. - P. 1055

Study of plasticization and foaming of polymer materials in supercritical carbon dioxide

Minaeva S.A.¹, Epifanov E.O.¹, Minaev N.V.¹, Popov V.K.¹, Zimnyakov D.A.^{2,3}

1 – *Institute of Photon Technologies of Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics”, Moscow, Troitsk, Russia*

2 – *Physics Department, Yury Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia*

3 – *Precision Mechanics and Control Institute of Russian Academy of Sciences, Saratov, Russia*

E-mail minaeva.svetlana@gmail.com

Currently, advanced technologies based on implementation of supercritical fluids (SCF) are widely used to perform and study a huge variety of different physical-chemical processes. SCF processing of polymeric materials which can be plasticized in supercritical carbon dioxide (scCO₂) is of particular interest. Under release of the carbon dioxide pressure, these polymers can form both isolated and interconnected porous micro- and macrostructures with certain geometric characteristics. By altering the pressure and temperature of scCO₂, as well as their change rate during the experiment, it is possible to form highly porous (≥60 vol. %) structures of predetermined architectonics from bioresorbable polymer materials, which can be used in tissue engineering and regenerative medicine. At the same time, most well-known works on the research and development of SCF processes relating synthesis of highly porous polymer functional materials, describe the study and analysis of elementary physical processes within the systems in terms of qualitative approaches. In the present work, we conducted a comprehensive experimental study of the influence of technological parameters (initial values of the scCO₂ temperature and pressure as well as the rate of their changes) of the SCF synthesis of polylactide structures on the surface morphology and architectonics of bioresorbable matrices.

To study we used an original experimental setup, including a set of optical systems for real time diagnostics of the foamed polymer structures [1].

An experimental study of polymer sample plasticization and foaming was carried out in line with the following procedure. An amount (~20 mg) of fine powder (the mean particle size ca. 50 - 100 μm) of preliminarily cryomilled initial D,L-polylactide PDL 04 (Corbion, Netherlands) granules was placed in a glass mandrel that was fixed on a metal holder using metal clamps and a drop of cyanoacrylate-based glue. After that, a holder with the sample was placed in a high-pressure reactor preheated to the predetermined temperature (from 35 to 85°C) that was purged with carbon dioxide (to remove the atmospheric air) and then sealed. After that within 5-10 minutes (depending on the selected density of carbon dioxide), there was a gradual increase in the CO₂ pressure to the required values. After holding the sample for a preselected time (standard 30 minutes), the precision needle valve was opened synchronously with a video recording started simultaneously from two digital video cameras, as well as the temperature and pressure values acquisition. The computer program calculated the value of the carbon dioxide pressure occurred at the current time in the reactor, providing the constant release rate throughout the entire

process of its decompression. If necessary, using an adjusting screw (in the manual mode), the speed of the SCF flow can be slightly adjusted to match the calculated values. Upon completion of the discharge, the reactor was opened, and the sample was removed from the holder and marked. Examples of the obtained samples are shown in figure 1.

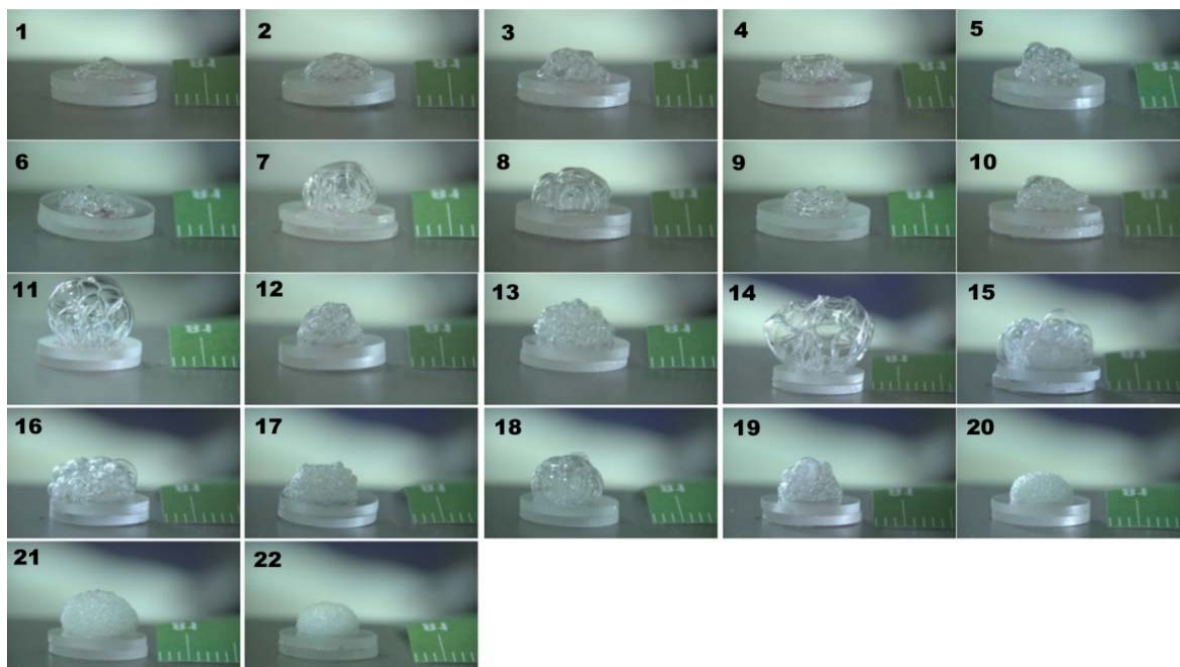


Fig. 1. Photos of foamed polylactide samples

Based on these experiments theoretical models for a quantitative description of the evolution of micro- and macrostructures in nonequilibrium systems based on SCF-plasticized polymer materials under various scenarios of changing external conditions (in particular, the pressure of the SCF-plasticizing agent) were created and tested.

Acknowledgement. This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant no. 18-29-06024_mk) in conducting experiments on quasi-isothermal SCF foaming of polymeric materials and Ministry of Science and Higher Education as part of the work on the State Assignment of the Federal Research Center for Crystallography and Photonics of the Russian Academy of Sciences in terms of development of new SCF technologies for the tasks of regenerative medicine and pharmacy.

References:

- [1] Epifanov E.O., Minaeva S.A., Zimnyakov D.A. An Apparatus for Research on Processes of Plasticization and Foaming of Polymeric Materials in Supercritical Media // Instruments Exp. Tech. - 2020. - Vol. 63 - № 5. - P. 773–775
- [2] Zimnyakov D., Zdrajevsky R., Minaev N., Epifanov E., Popov V., Ushakova O. Extreme Foaming Modes for SCF-Plasticized Polylactides: Quasi-Adiabatic and Quasi-Isothermal Foam Expansion // Polymers (Basel). - 2020. - Vol. 12 - № 5. - P. 1055

УДМ-9

Гидролитическая деградация полилактогликолида импрегнированного антибиотиками с помощью сверхкритического диоксида углерода

Дунаев А.Г., Антонов Е.Н., Кротова Л.И., Попов В.К.
ИФТ ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва, г. Троицк
dunaewan@gmail.com

Биорезорбируемые полимеры с инкапсулированными в них лекарственными субстанциями (ЛС), активно используются сегодня для разработки лекарственных форм пролонгированного действия. Эффективность использования таких форм основана на постепенном и контролируемом высвобождении содержащихся в них ЛС в ткани организма по мере деградации полимерной основы, скорость которой, главным образом, определяется процессом гидролиза макромолекул выбранного полимера. В свою очередь, инкорпорированные в полимерную матрицу ЛС, также могут влиять на скорость ее деградации. В настоящей работе нами исследовалось влияние различных антибиотиков, инкапсулированных с помощью сверхкритического диоксида углерода в полиэфирные матриксы, на скорость гидролитической деградации последних в растворе фосфатно-солевого буфера (PBS). Определялось изменение гравитационной и молекулярной масс этих матриксов в зависимости от времени их инкубации в PBS и от значений pH этого раствора.

Композитные матриксы формировались на основе полилактогликолида (ПЛГ) марки Purasorb PDLG 5002 (Corbion Purac, Нидерланды) с характеристической вязкостью 0.2 дл/г. В качестве инкапсулируемых антибиотиков использовались левофлоксацин (ЛФЦ), гентамицин сульфат (ГМЦ) и тетрациклин гидрохлорид (ТРЦ) (Sigma-Aldrich, США) в количестве 20 масс.%. Процесс внедрения антибиотиков в ПЛГ матриксы осуществлялся методом сверхкритической флюидной (СКФ) пластификации порошковых смесей, состоящих из мелкодисперсных полимерных частиц с равномерно осажденными на их поверхности из водных растворов микрочастицами антибиотиков, в сверхкритическом диоксиде углерода с последующим вспениванием. Этот процесс проводился в тефлоновых пресс-формах цилиндрической формы (диаметром 5 мм и высотой 5 мм) в течение 1 часа при температуре 40°C и давлении CO₂ 10 МПа. Анализ изменений молекулярно-массового распределения ПЛГ в ходе его гидролитической деградации осуществлялось методом гель-проникающей хроматографии с помощью хроматографа «Стайер» (АО «Аквилон», Россия).

Эксперименты по изучению процесса гидролиза полимерных матриксов в PBS продолжались в течение 6 недель. К концу третьей недели эксперимента матриксы постепенно начинали терять свою исходную геометрию. После четвертой недели исследуемые образцы с гентамицином и левофлоксацином, а также контрольные (чисто полимерные) образцы превращались в желеобразную массу, которая не высыхала (оставалась влажной) при комнатной температуре на воздухе в течение нескольких суток. Поэтому дальнейшее измерения их гравитационной массы уже было нецелесообразным. В отличие от них, ПЛГ матриксы с тетрациклином на этом сроке оставались практически твердыми, сохраняя свою исходную форму без существенных изменений. В силу этого их молекулярная и гравитационная массы могли быть корректно измерены вплоть до конца шестой недели. Значения pH растворов, в которых находились эти матриксы на 4-й и 5-й неделях, были заметно выше, чем в растворах, содержащих образцы с гентамицином и левофлоксацином, свидетельствуя о меньшей степени их закисления. Зависимости изменений значений средневесовых

молекулярных масс исследованных образцов от времени их инкубации в растворе PBS представлены на Рис. 1.

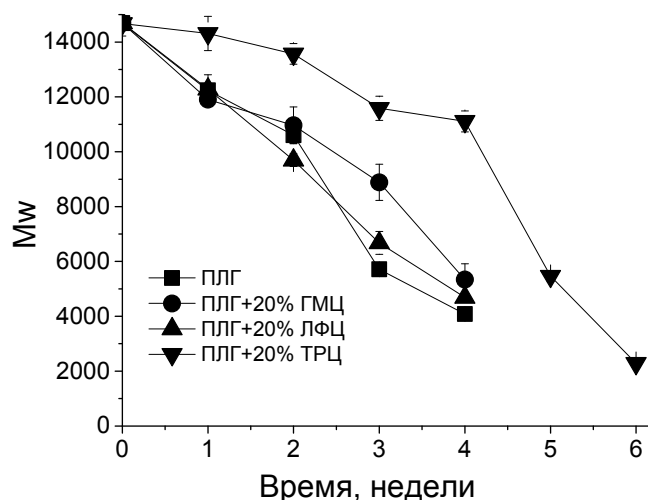


Рис. 1. Зависимость средневесовой молекулярной массы (Mw) полилактогликолида в матрицах различного типа от времени их инкубации в растворе фосфатно-солевого буфера.

Проведенные эксперименты показали, что ТРЦ значительно замедляет скорость реакции гидролиза ПЛГ. Это может объясняться тем, что ТРЦ является амфотерным соединением, и его щелочные свойства обусловлены наличием диметиламиновой группы. В то же время, ГМЦ и ЛФЦ, инкапсулированные в ПЛГ, практически не меняют кинетику гидролитической деградации последнего. На основании полученных данных, аналогично [1], нами рассчитаны константы скоростей гидролиза полилактогликолида PDLG 5002 для матриц различного состава на разных стадиях их инкубации в растворе PBS.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части разработки СКФ методов формирования биоактивных полимерных структур и РФФИ (№ 18-29-06062 мк) в части разработки антибактериальных лекарственных форм пролонгированного действия.

Литература:

[1] Антонов Е.Н., Дунаев А.Г., Минаева С.А., Кротова Л.И., Попов В.К., Влияние фармацевтических препаратов на скорость деградации полилактогликолидных матриц. Химико-фармацевтический журнал, 2018, 52 (1), 39-46.

ORY-9

Hydrolytic degradation of impregnated antibiotic polylactoglycolide by supercritical carbon dioxide

Dunaev A.G., Antonov E.N., Krotova L.I., Popov V.K.

IPT, Federal Research Centre "Crystallography and Photonics" of the Russian Academy of Sciences,
Troitsk, Moscow

dunaewan@gmail.com

Bioresorbable polymers with drugs encapsulated in them are used for the development of sustained release dosage forms. The drug from such forms is released into the environment as the polymer base degrades, the degradation rate of which is mainly determined by the hydrolysis of the polymer molecule. The drugs introduced into the polymer, in turn, can affect the rate of degradation of the polymer molecule. We investigated the effect of various antibiotics encapsulated with supercritical carbon dioxide in polymer scaffolds on the rate of their degradation in a phosphate-buffered saline (PBS) solution. The change in the gravitational and molecular weight of the scaffolds was determined depending on the time of their incubation in the solution and the pH of this solution.

Scaffolds were formed on the basis of polylactoglycolide (PLGA) (Purasorb PDLG 5002, Corbion Purac, Netherlands) with inherent viscosity $C = 0.2$ dl/g. Levofloxacin (LFC), gentamicin (GMC) and tetracycline (TCC) were encapsulated into a polymer in an amount of 20 wt. %. The process of incorporating antibiotics into the polymer was carried out by the method of its supercritical fluid (SCF) plasticization following with their subsequent foaming. Pre-prepared mixtures of polylactic-co-glycolic acids and LFC/GMC/TCC powders were processed in sc-CO₂ for 1 hour in cylindrical Teflon molds (5 mm in diameter and 5 mm in height) at a temperature of 40°C and a pressure of 10 MPa. The measurement of molecular weight was carried out by gel permeation chromatography ("Stayer", "Akvilon", Russia).

The experiments on the study of matrix degradation in PBS continued for 6 weeks. By the third week of the experiment, the scaffolds began to lose their original geometric shape and became jelly-like. After the fourth week, the samples with GMC, LFC and the control polymer turned into a sticky mass that did not dry at room temperature in air for several days. Further measurements of the molecular and gravitational mass for these samples were not carried out. The exceptions were samples with TCC, the molecular and gravitational mass of which could be correctly measured by the end of the sixth week. The pH values of the solutions in which these samples were kept at the 4th and 5th weeks were higher than in solutions of the rest of the samples, which indicates a lower degree of acidification. The changes in molecular mass values of the samples over time are presented in Fig. 1.

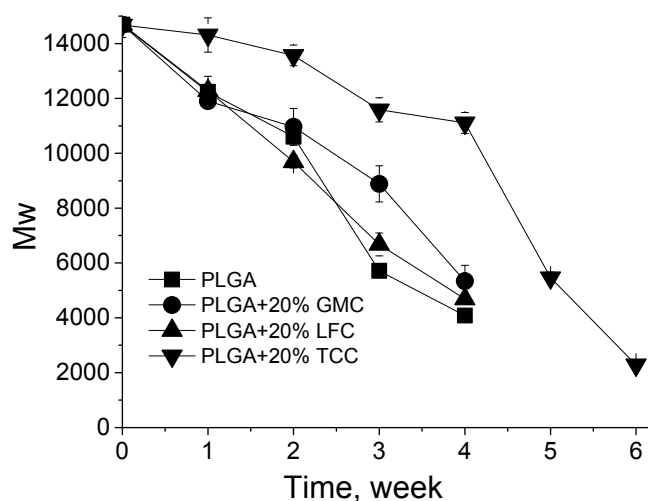


Figure 1. The dependence of the weight average molecular weight (Mw) of poly(lactoglycolide) in scaffolds of various types on the time of their incubation in a phosphate-buffered saline solution.

The results of our experiments demonstrate that the TCC significantly slows down the rate of the hydrolysis reaction. This can be explained by the fact that TCC is an amphoteric compound, and its alkaline properties are due to the presence of a dimethylamine group. At the same time, the encapsulated GMC and LFC in PLGA does not change the kinetics of hydrolysis of the latter. On the basis of the obtained data, similarly to [1], we calculated the constants of polymer hydrolysis for scaffolds of various compositions at different stages of their incubation in a PBS solution.

Acknowledgement. This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education within the State assignment FSRC «Crystallography and Photonics» RAS in part of «development of SCF methods for the formation of bioactive polymer structures», Russian Foundation for Basic Research (Project No. 18-29-06062 mk) in part of «development of controlled release drug formulations».

References:

[1] Antonov, E. N., Dunaev, A. G., Minaeva, S. A., Krotova, L. I., Popov, V. K. (2018). Effects of pharmaceutical preparations on the rate of degradation of poly (Lactide-Co-Glycolide) scaffolds. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 52(1), 69-76.

Ферроценсодержащие органические аэрогели на основе формальдегида и производных резорцина

Панова Л.В.¹, Афанасов М.И.¹, Леменовский Д.А.¹, Коэль М.², Крутько Д.П.¹,
Бурлуцкий Р.О.¹

1 – *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

2 – *Таллинский технический университет, Таллин, Эстония*

ludaerkh@gmail.com

Аэрогели – это высокопористые твердые материалы, имеющие низкую плотность (обычно менее 0,2 г/см³) и большую площадь поверхности. Они состоят из неплотно упакованных и связанных между собой частиц нанометрового размера, образующих открытую пористую систему, в которой поры заполнены воздухом. Объемная доля пор чаще всего составляет более 90%, что достигается при сушке методом экстракции сверхкритическим растворителем [1].

Наиболее широко изучены органические аэрогели на основе формальдегида и резорцина и его производных. Они используются в качестве основы для создания углеродных аэрогелей, адсорбционных материалов, хранения водорода и других газов, в качестве носителей для катализаторов на основе драгоценных металлов, электродов или топливных элементов [2,3].

Нами впервые осуществлен синтез формальдегид-резорциновых гелей, а из них аэрогелей с включением в их полимерную сетку ферроценильных фрагментов. В качестве исходных ферроценсодержащих соединений для включения в полимерный каркас нами были использованы ферроценилметанол, 1-ферроценилэтанол-1 и ферроценилметилфениловый эфир. Первый успех был достигнут при использовании классической методической версии кислотно-катализируемого синтеза, применяемой, собственно, для формальдегид-резорциновых аэрогелей. В рамках этой версии реакционная смесь обогащалась нами одним из указанных ферроценовых прекурсоров с постепенным повышением концентраций последних [4].

Первое семейство полученных нами ферроценсодержащих аэрогелей включает 5 образцов с предельным содержанием железа 4,95% по массе, что в пересчете на содержание ферроценовых фрагментов дает 16,49% по массе в конечном аэрогеле. Дальнейшее повышение содержания ферроценовых звеньев оказалось невозможным по сугубо методическим ограничениям классического метода. Полученные аэрогели имеют среднюю плотность – 0,15 г/см³, объем пор – 265 мм³/г.

Образцы аэрогелей были подробно охарактеризованы методами инфракрасной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, мессбауэровской спектроскопии, методом адсорбции азота, атомноабсорбционной спектроскопии.

По данным мессбауэровской спектроскопии все образцы синтезированных аэрогелей содержат атомы железа исключительно в форме ферроценовых сэндвичей. При этом одновременно и в неокисленном Fe^{II} - состоянии и в виде ферроцениевого Fe^{III} -катиона. Соотношения этих форм во

всех образцах сходны и примерно равны $\sim 7 : 3$. Подробное обсуждение физико-химических данных приведено в докладе.

Принципиальный прорыв на пути увеличения содержания ферроценовых фрагментов в формальдегид-резорциновых аэрогелях был осуществлен нами при серьезном изменении метода синтеза за счет смены ключевого растворителя, используемого на стадии формирования геля. Мы обнаружили, что таким (каким) растворителем является диоксан. Гелеобразование протекает значительно быстрее и при очень широком варьировании соотношения реагентов. Все возможности этого нового метода приведены в докладе. Достигнутое сегодня максимальное содержание ферроцена в аэрогелях составляет 54,3% по массе.

Литература:

- [1] Du, A.; Zhou, B.; Zhang, Z.; Shen, J. A Special Material or a New State of Matter: A Review and Reconsideration of the Aerogel. *Materials* 2013, 6, 941–968.
- [2] Al-Muhtaseb, S.A.; Ritter, J.A. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Adv. Mater.* 2003, 15, 101–114.
- [3] Smirnova I., Gurikov P. Aerogels in chemical engineering: strategies toward tailor-made aerogels. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2017, 8, 307–334.
- [4] Erkhova L., Presniakov I., Afanasov M., Lemenovskiy D., Yu H., Wang L., Danilson M., Koel M. Ferrocene Introduced into 5-Methylresorcinol-Based Organic Aerogels. *Polimers.* 2020, 12, 1582-1594.

ORY-10

Ferrocene-containing organic aerogels based on formaldehyde and resorcinol derivatives

Panova L.V.¹, Afanasov M.I.¹, Lemenovskiy D.A.¹, Koel M.², Krut'ko D.P.¹, Burlutsky R.O.¹

1 - Moscow State University, Moscow, Russia

2 - Tallinn University of Technology, Tallinn, Estonia

ludaerh@gmail.com

Aerogels are highly porous solids with a low density (typically less than 0.2 g / cm³) and a large surface area. The volume fraction of pores is most often more than 90% what is achieved with drying by supercritical solvent extraction [1].

The most studied organic aerogels are aerogels based on formaldehyde and resorcinol (R-F) and its derivatives. They are used as a basis for the creation of carbon aerogels, adsorption materials, storage of hydrogen and other gases, as substrates for catalysts based on precious metals, electrodes or fuel cells [2,3].

We were the first to synthesize formaldehyde-resorcinol gels with the inclusion of ferrocenyl fragments in their polymer network, dried them with supercritical CO₂ to obtain aerogels. We used ferrocenylmethanol, 1-ferrocenylethanol-1, and ferrocenylmethylphenyl ether as starting ferrocene-containing compounds for inclusion in the polymer framework. The first success was achieved using the classic acid-catalyzed synthesis technique used for formaldehyde-resorcinol aerogels. With this approach, the reaction mixture was enriched with one of the indicated ferrocene precursors with a gradual increase of their concentrations.

The first family of ferrocene-containing aerogels includes 5 samples with a limiting iron content of 4.95% by mass, which gives 16.49% by mass in the final aerogel in terms of the content of ferrocene fragments. A further increase in the content of ferrocene units turned out to be impossible due to purely methodological limitations of the classical method. The resulting aerogels have an average density of 0.15 g / cm³ and a pore volume of 265 mm³ / g. The aerogel samples were characterized in detail by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction analysis, X-ray photoelectron spectroscopy, Mössbauer spectroscopy, nitrogen adsorption, atomic absorption spectroscopy [4].

According to Mössbauer spectroscopy data, all aerogel samples contain iron atoms exclusively in the form of ferrocene sandwiches, both in the unoxidized Fe^{II} state and in the form of the ferrocenium cation Fe^{III}. The ratios of these forms in all samples are similar and approximately equal to ~ 7: 3. A detailed discussion of the physicochemical data is given in the report.

A fundamental breakthrough on the way of increasing the content of ferrocene fragments in formaldehyde-resorcinol aerogels was made with a major change in the synthesis method by changing the solvent used at the stage of gel formation. We found dioxane to be such a solvent. Gelation proceeds much faster and in a wide range of reagent ratios. All the possibilities of this new method are presented in the report. The maximum ferrocene content in aerogels reached today is 54.3% by weight.

References:

- [1] Du, A.; Zhou, B.; Zhang, Z.; Shen, J. A Special Material or a New State of Matter: A Review and Reconsideration of the Aerogel. *Materials* 2013, 6, 941–968.
- [2] Al-Muhtaseb, S.A.; Ritter, J.A. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Adv. Mater.* 2003, 15, 101–114.
- [3] Smirnova I., Gurikov P. Aerogels in chemical engineering: strategies toward tailor-made aerogels. // *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2017, 8, 307–334.
- [4] Erkhova L., Presniakov I., Afanasov M., Lemenovskiy D. , Yu H. , Wang L. , Danilson M., Koel M. Ferrocene Introduced into 5-Methylresorcinol-Based Organic Aerogels. *Polimers.* 2020, 12, 1582-1594.

Кинетика высвобождения левофлоксацина, инкапсулированного в полилактогликолидные матриксы с помощью сверхкритических флюидов

Мариянац А.О., Антонов Е.Н., Попов В.К.

*ИФТ ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва, г. Троицк
amariyanac@mail.ru*

Инкапсулирование лекарственных веществ в биосовместимые полимеры является одним из перспективных направлений в разработке лекарственных форм пролонгированного действия. Постепенное высвобождение лекарственного вещества позволяет повышать эффективность его использования, обеспечивая поддержание в организме терапевтически значимой дозы с одновременным снижением ее токсического воздействия. Контролируемая кинетика высвобождения лекарственного вещества из полимерного носителя является важной характеристикой такой лекарственной формы.

В настоящей работе методом сверхкритической флюидной (СКФ) пластификации аморфных полиэфигов с их последующим вспениванием сформированы пористые матриксы на основе сополимеров молочной и гликолевой кислот (полилактогликолидов - ПЛГ), импрегнированные левофлоксацином. Исследовалась зависимость кинетики высвобождения левофлоксацина из ПЛГ матриксов в раствор фосфатно-солевого буфера (PBS) от используемого сверхкритического флюида и от соотношения молекулярных групп молочной и гликолевой кислот.

Для формирования матриксов использовались два типа ПЛГ марок Purasorb PDLG5002 и PDLG7502 (Corbion Purac, Нидерланды) и два сверхкритических флюида на основе диоксида углерода (ск- CO_2) и трифторметана (ск- CF_3H). Левофлоксацин (Sigma Aldrich, США) инкапсулировался в полимерах в количестве 10 масс. %. Предварительно подготовленные смеси порошков полилактогликолида с левофлоксацином, обрабатывались в ск- CO_2 в течение 1 часа в цилиндрических тefлоновых пресс-формах (диаметр 5 мм и высота 5 мм) при температуре 40°C и давлении 10 МПа. Ск- CF_3H использовался для обработки смеси порошка PDLG5002 с левофлоксацином при 50°C и 10 МПа также в течение 1 часа. Концентрация высвободившегося из полимерного носителя в PBS левофлоксацина измерялась через определенные промежутки времени методом УФ-спектрофотометрии (спектрофотометр Cary 50, Varian, США). На рисунке 1 представлены временные зависимости высвобождения левофлоксацина из ПЛГ матриксов, сформированных с помощью разных сверхкритических флюидов.

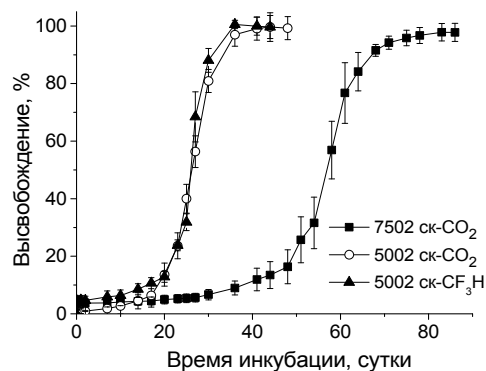


Рис. 1. Кинетика высвобождения левофлоксацина в раствор PBS из матриц на основе PDLG5002 и PDLG7502, сформированных в ск-CO₂ и ск-CF₃H

Полученные результаты показали, что полное высвобождение левофлоксацина в PBS из PDLG7502 происходит за вдвое большее время, чем из PDLG5002 (70 и 35 суток, соответственно). Это определяется, главным образом, различием в скоростях гидролитической деградации образующих их макромолекул. PDLG5002 и PDLG7502 имеют одинаковую характеристическую вязкость - 0.2 дл/г, но разное соотношение молекулярных групп молочной и гликолевой кислот - 50:50 и 75:25, соответственно.

Как показали результаты наших экспериментов, растворимость левофлоксацина в ск-CF₃H заметно выше, чем в ск-CO₂. В принципе, это должно способствовать более равномерному распределению этого антибиотика в полимерном матрице. В то же время кинетика его высвобождения из матриц, сформированных на основе PDLG5002 с использованием разных сверхкритических флюидов практически одинакова.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части разработки СКФ методов формирования биоактивных полимерных структур и РФФИ (№ 18-29-06062 мк) в части разработки антибактериальных лекарственных форм пролонгированного действия.

Release kinetics of levofloxacin encapsulated in polylactic-co-glycolic scaffolds using supercritical fluids.

Mariyanac A.O., Antonov E.N., Popov V.K.

*IPT, Federal Research Centre "Crystallography and Photonics" of the Russian Academy of Sciences, Troitsk, Moscow
amariyanac@mail.ru*

Drug encapsulation into biocompatible polymers is one of the promising ways of sustained release dosage forms development and fabrication. The gradual drugs release increases their efficiency, providing necessary therapeutic dose and reducing toxic effect. Controlled kinetics of drug release from the polymeric carrier is an important characteristic of such dosage forms.

In this work, the method of amorphous polyesters supercritical fluid (SCF) plasticization following with their subsequent foaming was used to form porous scaffolds based on copolymers of lactic and glycolic acids (PLGA) impregnated with levofloxacin. The influence of supercritical fluid on the kinetics of levofloxacin release from PLGA scaffolds into phosphate-buffered saline (PBS) solution was studied. The levofloxacin kinetics release dependence of the ratio of lactic and glycolic acids molecular groups was studied as well.

Two types of PLGA (Purasorb PDLG5002 and PDLG7502, Corbion Purac, Netherlands) and two supercritical fluids, carbon dioxide (sc-CO₂) and trifluoromethane (sc-CF₃H), were used to form the scaffolds. Levofloxacin (Sigma Aldrich, USA) was encapsulated into a polymer in an amount of 10 wt. %. Pre-prepared mixtures of polylactic-co-glycolic acids and levofloxacin powders were processed in sc-CO₂ for 1 hour in cylindrical Teflon molds (5 mm in diameter and 5 mm in height) at a temperature of 40°C and a pressure of 10 MPa. Sc-CF₃H was used to process a mixture of PDLG5002 and levofloxacin powders at 50°C and 10 MPa during 1 hour. The concentration of levofloxacin released from the polymeric carrier into PBS was measured at certain time intervals by UV spectrophotometry (Cary 50 spectrophotometer, Varian, USA). Figure 1 shows the results of measuring the levofloxacin release rates from polymeric scaffolds based on two PLGA and formed using two different supercritical fluids.

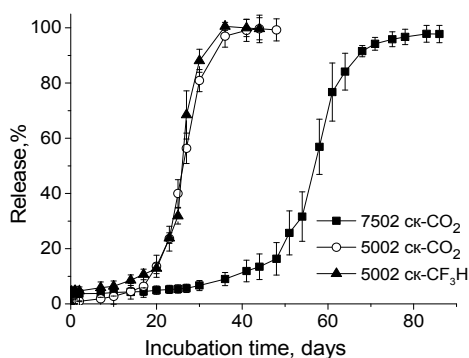


Fig. 1. Kinetics of levofloxacin release into PBS solution from PDLG5002 and PDLG7502 scaffolds produced in sc-CO₂ and sc-CF₃H

It was shown that the total levofloxacin release from PDLG7502 into PBS takes twice as long as a release from PDLG5002 (70 and 35 days, respectively). This is determined by the difference in the hydrolytic degradation rates of their PLGA macromolecules. PDLG5002 and PDLG7502 have a similar intrinsic viscosity of 0.2 dl / g, however, the ratios of lactic and glycolic acids molecular groups in their polymer chains are 50:50 and 75:25, respectively.

The results of our experiments demonstrate that levofloxacin solubility in sc-CF₃H is considerably higher in compare with its solubility in sc-CO₂. That should lead to a more uniform antibacterial drug distribution in a polymeric matrix. At the same time, the kinetics of its release from PDLG5002 scaffolds produced by using different supercritical fluids is nearly the same.

Acknowledgement. This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education within the State assignment FSRC «Crystallography and Photonics» RAS in part of «development of SCF methods for the formation of bioactive polymer structures», Russian Foundation for Basic Research (Project No. 18-29-06062 mk) in part of «development of controlled release drug formulations».

УДМ-12

Катализируемое кислотами Бренстеда энантиоселективное восстановление иминов в среде суб- и сверхкритических флюидов

Иванов Р.Е., Харченко А.К., Кучуров И.В., Злотин С.Г.

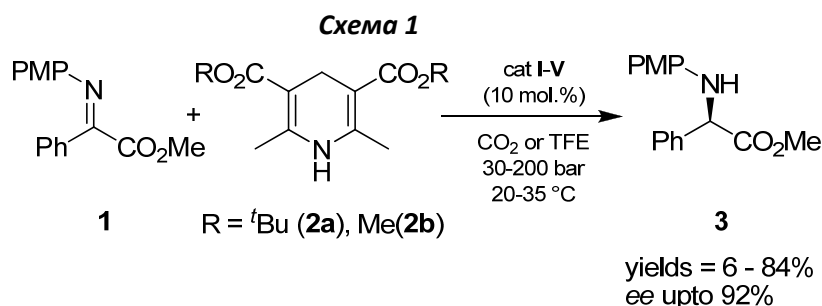
Институт органической химии им Н.Д. Зелинского Российской академии наук,

Москва, Россия

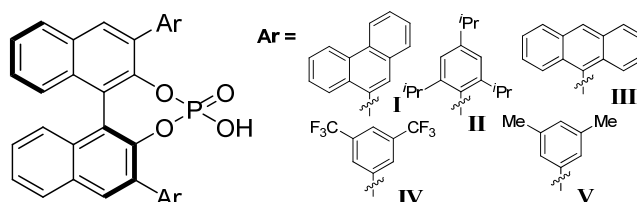
romanivanove@mail.ru

Предложен катализируемый хиральными производными фосфорных кислот Бренстеда метод энантиоселективного восстановления иминов с использованием в качестве источников водорода эфиров Ганча или бензотиазола в среде жидкого 1,1,1,2-тетрафторэтана (ТФЭ) и жидкого и сверхкритического диоксида углерода. Получаемые α -замещенные амины являются ценными интермедиатами в синтезе биологически активных производных α -аминокислот, применяемых в фармацевтике и биохимии [1].

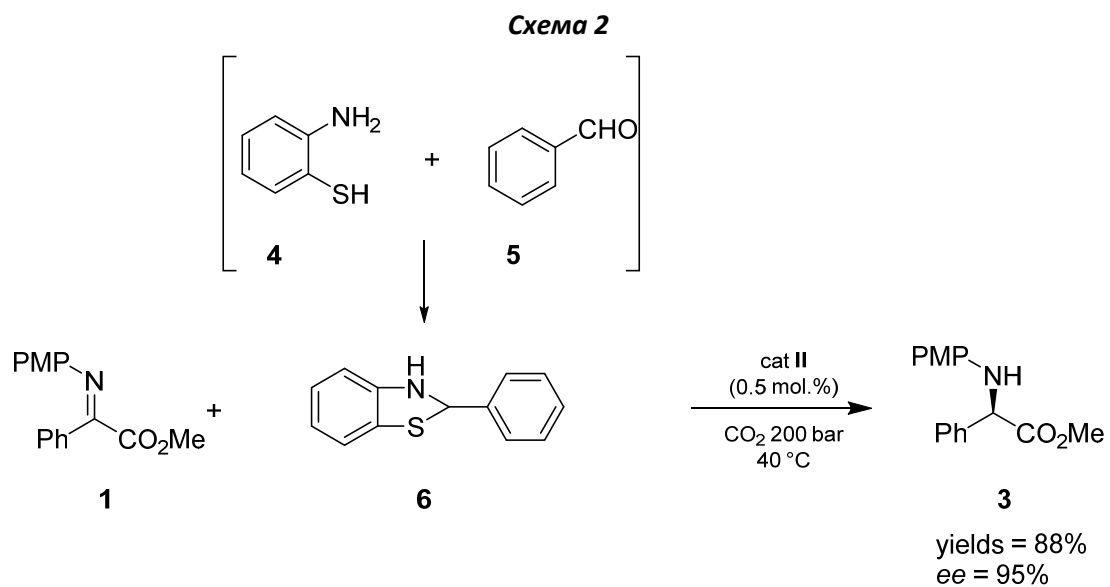
Было показано, что при использовании в качестве источника водорода эфиров Ганча **2** выход аминопроизводных **3** достигает 84%, а энантиоселективность 92% (Схема 1).



cat:



При использовании в качестве восстановителя бензотиазола, получаемого *in situ* в результате взаимодействия бензальдегида **5** и аминотиофенола **4**, удалось существенно поднять выход реакции до 88% и сократить загрузку катализатора до 0.5 мол.% при сохранении высоких значений энантиоселективности (95%) (Схема 2).



Совместное применение асимметрического органокатализа и суб- и сверхкритических растворителей является важным этапом развития «зеленой химии» и создает предпосылки для появления эффективных и безопасных для окружающей среды методов получения биологически активных веществ, в том числе социально значимых фармпрепаратов.

Литература:

[1] Amino Acids, Peptides and Proteins in Organic Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.

Закономерности растворения и модификации эстрадиола в сверхкритическом CO₂

П.С. Казарян¹, А.А. Пестрикова², А.Ю. Николаев², А.В. Шуленина¹, Н.А. Архарова³, М.А. Пигалёва¹, М.О. Галлямов^{1,2}

1 - Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

2 - Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия, Ул. Вавилова, д. 28

3 - ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Ленинский проспект, д. 59

Технологии сверхкритических (СК) флюидов имеют большой потенциал в области инженерии лекарственных гидрофобных агентов [1]. При этом сверхкритический флюид в качестве растворителя может выступать, как модификатор самого препарата (размер, свойства), а также использоваться для эффективной импрегнации лекарств в полимерные матрицы [2], в частности для использования таких матриц в качестве систем для трансдермальной доставки лекарств. Сверхкритическая импрегнация позволяет сильно снизить или исключить использование органических растворителей, обеспечивает быстрое и контролируемое проникновение и распределение добавки в носителе [3].

Среди лекарственных средств, показавших свою эффективность в трансдермальных терапевтических системах [4], эстрадиол (основной эстроген у женщин в пременопаузе) известен как гидрофобное вещество, в некоторой степени растворимое в СК CO₂ [5-7]. Благодаря тому, что трансдермальный метод позволяет избежать участия гормона в печеночном метаболизме, предменопаузальные уровни эстрадиола могут поддерживаться у женщин в постменопаузе с использованием очень низких доз лекарства [8]. Однако, гидрофобность данного лекарственного средства во-первых, ограничивает его биодоступность, что может быть решено переосаждением крупных кристаллитов эстрадиола в виде более мелких из раствора, а во-вторых, обуславливает необходимость использования органических растворителей для импрегнации гормона в матрицу-носитель, что связано с нежелательными последствиями как для окружающей среды, так и для пациента, у которого может быть аллергическая реакция на остатки того или иного растворителя. Поэтому перспективным представляется использование СК CO₂ в качестве растворителя для эстрадиола, который обладает преимуществами и с точки зрения сохранения окружающей среды, и с точки зрения биосовместимости и отсутствия остатков растворителя.

В данной работе исследуются растворимость эстрадиола в СК CO₂, а также структурные изменения, которые претерпевает препарат в такой среде. Методом фиксации точек помутнения раствора получены фазовые диаграммы растворимости для систем гормон/ CO₂ и этанольный раствор гормона/CO₂ с разной концентрацией эстрадиола. Обнаружено, что при наиболее щадящей для лекарственных средств температуре в 35 °C для смеси 5 мг/мл этанольный раствор эстрадиола/CO₂ удаётся достичь полной

растворимости эстрадиола при давлениях выше 120 атм. Показано, что осаждение из СК CO₂ с соразтворителем позволяет уменьшить размеры и сузить распределение по гранулометрическому составу кристаллитов по принципу технологии быстрого расширения сверхкритических растворов, при этом изменения химического состава гормона не наблюдается. Потенциально подобная модификация гормона может позволить повысить стабильность релиза лекарственного средства [9]. Полученные в работе результаты могут служить отправной точкой для разработки импрегнированных полимерных патчей для трансдермальной доставки гормона.

Список литературы:

1. Abhijit A. Date, V.B. Patravale, Current strategies for engineering drug nanoparticles, Current Opinion in Colloid & Interface Science, Volume 9, Issues 3–4, 222-235, ISSN 1359-0294, 2004.
2. Stoja Milovanovic, Tijana Adamovic, Ksenija Aksentijevic, Dusan Mistic, Jasna Ivanovic, Irena Zizovic, Cellulose Acetate Based Material with Antibacterial Properties Created by Supercritical Solvent Impregnation, International Journal of Polymer Science, vol. 2017, ID 8762649, 9 p., 2017.
3. Cardea, Stefano & Mariarosa, Scognamiglio & Reverchon, E., Supercritical fluid assisted process for the generation of cellulose acetate loaded structures, potentially useful for tissue engineering applications. Materials Science and Engineering: C. 59, 480-487, 2016
4. Wiedersberg S, Guy RH. Transdermal drug delivery: 30+ years of war and still fighting! J Control Release, 190:150-6, 2014.
5. John R. Dean, Mark Kane, Sharmin Khundke, Christopher Dowle, Roy L. Tranter and Peter Jones. Estimation and Determination of Steroid Solubility in Supercritical Carbon Dioxide. Analyst, Vol. 120, 2153-2157, 1995.
6. Ozge Guney and Aydin Akgerman. Solubilities of 5-Fluorouracil and b-Estradiol in Supercritical Carbon Dioxide. J. Chem. Eng. Data, 45, 1049-1052, 2000.
7. Joshua R. Bush, A. Akgerman, Kenneth R. Hall. Synthesis of controlled release device with supercritical CO₂ and co-solvent. J. of Supercritical Fluids 41, 311–316, 2007.
8. Julia A. Balfour and Donna McTavish. Transdermal Estradiol A Review of its Pharmacological Profile, and Therapeutic Potential in the Prevention of Postmenopausal Osteoporosis. Drugs & Aging 2 (6): 487-507, 1992.
9. Volpi N. Analytical aspects of pharmaceutical grade chondroitin sulfates. J Pharm Sci.;96(12):3168-80, 2007.

Principles of dissolution and modification of estradiol and its ethanol solutions in supercritical CO₂

P.S. Kazaryan¹, A.A. Pestrikova², A.Yu. Nikolaev², N.A. Arkharova³, M.A. Pigaleva¹,
M.O. Gallyamov^{1,2}

1 - Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, Russia, Leninskie Gory, 1, 2

2 - Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS, Moscow, Russia, st. Vavilova, 28

3 - Federal Research Center "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, Leninsky pr., 59

Supercritical (SC) fluid technologies have a great potential in the engineering of medicinal hydrophobic agents [1]. A supercritical solvent can act as a drug modifier (size, properties), and also be used as for the effective drugs impregnation into polymer matrices for creation transdermal drug delivery systems [2]. Supercritical impregnation makes it possible to greatly reduce or eliminate the use of organic solvents, provides fast and controlled penetration and distribution of the additive in the carrier [3].

Among the drugs that have shown their effectiveness in transdermal therapeutic systems [4], estradiol (the main estrogen in premenopausal women) is known as a hydrophobic substance to a certain degree soluble in SC CO₂ [5-7]. Due to the fact that the transdermal method avoids the participation of the hormone in hepatic metabolism, premenopausal estradiol levels can be maintained in postmenopausal women using very low doses of the drug [8]. However, the hydrophobicity of this drug, firstly, limits its bioavailability, which can be solved by the reprecipitation of large estradiol crystallites in the form of smaller ones from the solution, and, secondly, necessitates the use of organic solvents for impregnating the hormone into the carrier matrix, which is associated with undesirable consequences both for the environment and for the patient, who may have an allergic reaction to the residues of one or another solvent. Therefore, it seems promising to use SC CO₂ as a solvent for estradiol, which has advantages both in terms of preserving the environment, biocompatibility and the absence of solvent residues.

This work investigates the solubility of estradiol in SC CO₂ medium, as well as the structural changes that the drug undergoes in such medium. Phase diagrams for the hormone/CO₂ and ethanolic hormone solution CO₂ systems with different estradiol concentrations were obtained by the cloud points method. It was found that at the most gentle temperature for drugs of 35 °C for a mixture of 5 mg/ml ethanolic estradiol solution/CO₂ it is possible to achieve complete solubility of estradiol at pressures above 120 atm. It has been shown that the deposition of CO₂ from SC+co-solvent medium allows one to reduce the size and narrow the grain size distribution of crystallites according to the principle of the technology of rapid expansion of supercritical solutions, while no change in the hormone chemical composition is observed. Potentially, such a hormone modification can increase the stability of the drug release [9]. The results obtained in this work can serve as a starting point for the development of impregnated polymer patches for transdermal hormone delivery.

Диоксид углерода как эффективная и безопасная среда для проведения реакции Штреккера

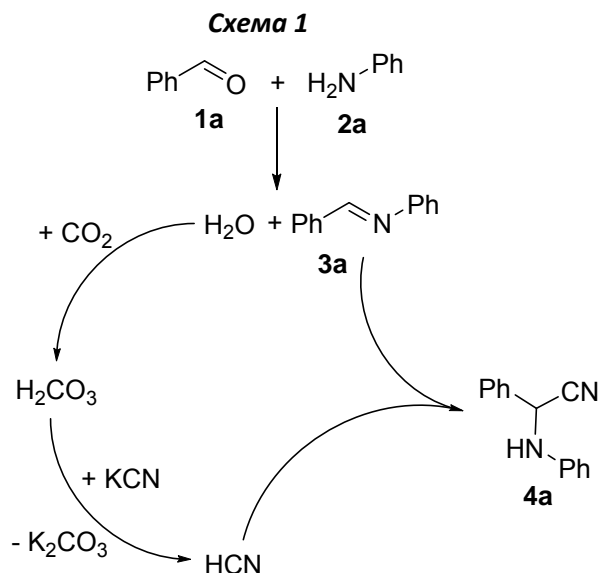
Фаузиев Р.В., Иванов Р.Е., Кучуров И.В., Злотин С.Г.

Институт органической химии им Н.Д. Зелинского Российской академии наук

fauziev.r.v@gmail.com

Реакция Штреккера широко применяется в синтетической органической химии для получения α -функционализированных аминов (α -аминонитрилов), которые являются биологически активными веществами и важными интермедиатами в синтезе аминокислот, амидов и гетероциклических соединений. В современном одностадийном исполнении в реакцию Штреккера вступают первичный или вторичный амин, альдегид или кетон и источник цианогруппы, в качестве которого могут выступать соли синильной кислоты, циангидрины, гексацианоферраты и популярный в последние годы, но весьма дорогой – триметилсилилцианид.

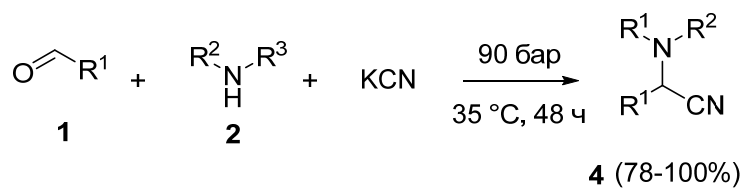
В нашей работе впервые реакция Штреккера была проведена в среде жидкого и сверхкритического диоксида углерода (Схема 1). При этом была предложена оригинальная и эффективная методика *in situ* получения цианирующего агента (HCN) непосредственно в среде реагентов. На первой стадии при взаимодействии альдегида **1** и амина **2** образуется имин **3** и выделяется вода, которая, реагируя с CO_2 , дает угольную кислоту (H_2CO_3). Последняя при взаимодействии с цианидом калия образует синильную кислоту, которая тут же вступает в реакцию с имином (**3**), приводя к α -аминонитрилу (**4**). Следует отметить, что для протекания реакции цианид калия берется с минимальным избытком и полностью превращается в безопасный карбонат калия.



На примере взаимодействия бензальдегида (**1a**) с анилином (**2a**) в присутствии цианида калия в среде диоксида углерода в жидком или сверхкритическом состоянии наибольший выход (93%) был достигнут за 48 часов при 90 бар и 35 °С. В найденных оптимальных условиях с целью расширить область применения предложенного метода синтеза α -функционализированных аминов в реакцию вводили различные алифатические и ароматические альдегиды и амины, в том числе

содержащие донорные и акцепторные заместители (схема 2). Выходы целевых аминонитрилов **4** составили 78-100%.

Схема 2



5, 7: R¹ = Ph, Thio, Prⁱ, Fu, Naph, 3-CH₃OC₆H₄, 3-CH₃C₆H₄, 3-NO₂C₆H₄;

6, 7: R² = Ph, Bn; R³ = H; R² + R³ = (CH₂)₂O(CH₂)₂

Таким образом, нами разработана эффективная методика получения α-функционализированных аминов по реакции Штреккера в среде жидкого и сверхкритического диоксида углерода с использованием в качестве источника цианогруппы простого и доступного цианида калия. При этом предложенная методика отличается повышенной безопасностью, а процесс получения цианирующего агента протекает *in situ* в закрытом реакторе, и по окончании реакции образуются только целевые продукты и безопасный карбонат калия.

Carbon dioxide as an effective and safe medium for the Strecker reaction

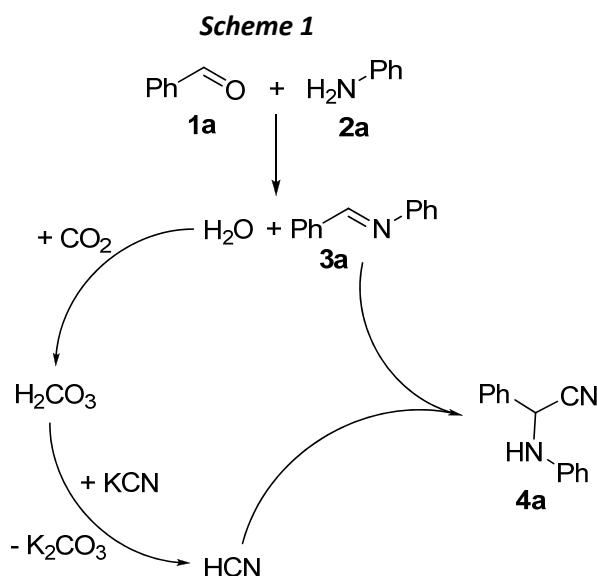
Fauziev R.V., Ivanov R.E., Kuchurov I.V., Zlotin S.G.

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian academy of sciences
Moscow, Russian Federationfauziev.r.v@gmail.com

The three-component Strecker reaction between primary or secondary amine, carbonyl compound and a cyanide anion source is widely applied as a convenient method of α -aminonitriles preparation. These bifunctional compounds exhibit useful biological activities and can be readily converted to amino acids, amino amides, and various heterocycles.

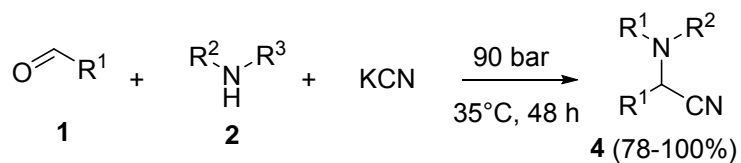
Highly toxic hydrocyanic acid, cyanide metal salts, cyanohydrins or trimethylsilyl cyanide are commonly used as a cyano-group source, and the Strecker reactions are performed in volatile organic solvents, which make the processes hazardous.

Herein we report the first application of liquid (liq-CO₂) and supercritical carbon dioxide (sc-CO₂) as safe media and efficient promoters for the Strecker reaction in the presence of potassium cyanide as most available and easy-to-handle cyanating agent (Scheme 1). The reaction starts with the formation of imine **3a** from aldehyde **1a** and amine **2a**. The eliminating water reversibly produces carbonic acid (H₂CO₃) from CO₂, which forces hydrocyanic acid (HCN) from potassium cyanide. Then, the HCN reacts with imine (**3a**) forming α -aminonitrile (**4a**). The one-pot process is carried out in a sealed autoclave, which prevents from toxic HCN leaching to the atmosphere. Furthermore, the potassium cyanide taken in nearly equimolar amount is completely converted to harmless potassium carbonate by the end of the the reaction, which makes the decompression and working-up safe.



Under optimal conditions (sc-CO₂, 90 bar, 35 °C, 48 h) various aromatic and aliphatic aldehydes **1** and amines **2**, containing donor and acceptor substituents give α -aminonitriles **4** in high yields (Scheme 2).

Scheme 2



5, 7: R¹ = Ph, Thio, Prⁱ, Fu, Naph, 3-CH₃OC₆H₄, 3-CH₃C₆H₄, 3-NO₂C₆H₄;

6, 7: R² = Ph, Bn; R³ = H; R² + R³ = (CH₂)₂O(CH₂)₂

In summary, we have developed an effective and safe version of the Strecker reaction in a compressed carbon dioxide medium. The proposed method is particularly safe due to *in situ* formation of the cyanating agent in a closed reactor. The only target products and safe potassium carbonate are formed during the reaction.

Адсорбция N'-тетраоктил дигликольамида на сверхсшитом полистироле из среды сверхкритического диоксида углерода

Костенко М.О.¹, Паренаго О.О.^{1, 2}

1 – Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, Россия

2 – Московский Государственный Университет, Химический факультет, Москва, Россия

Kostenko@supercritical.ru

Одним из важнейших научно-технических направлений современности, является ядерная энергетика. Актуальной проблемой, решаемой в рамках этого направления, является переход к потенциально более экономически выгодному замкнутому ядерному топливному циклу (ЗЯТЦ). В свою очередь необходимой стадией при реализации ЗЯТЦ является очистка сточных вод, загрязняемых радионуклидами при регенерации отработанного ядерного топлива. Очистку стоков обычно проводят за счёт экстракции радиоактивных металлов при помощи различных органических комплексообразователей, среди которых широко представлены диамины. Одним из наиболее перспективных комплексообразователей является N'-тетраоктил дигликольамид (TODGA), который признан оптимальным вариантом за счёт химической устойчивости, хорошей растворимости в органических растворителях и высоких показателей извлечения металлов, в частности, актиноидов [1]. Обычно TODGA используется в виде растворов в алифатических углеводородах (например, керосине), однако, потенциально более удобным для промышленности являются нанесённые формы TODGA на поверхность различных адсорбентов. Получаемые таким образом материалы способны адсорбировать металлы из водных растворов для последующего концентрирования. В настоящее время существуют работы, где показана возможность применения в качестве матриц-носителей силикагелей, модифицированных сополимерами стирол-дивинилбензол [2], графеновых аэрогелей [3], сверхсшитого полистирола (ССП) [4] и др.

ССП за счет своей уникальной структуры обладает рядом особенностей. В частности, высокая пористость и природа поверхности с ароматическими активными центрами позволяет выступать этому материалу в роли адсорбента для широкого круга задач в промышленности, медицине и науке [5]. Использование адсорбентов такого типа в средах СК флюидов малоизучено и представляет отдельный исследовательский интерес.

Настоящая работа посвящена изучению адсорбции TODGA на поверхности нескольких коммерчески доступных SSP-адсорбентов компании Purolite (Великобритания) из среды СК CO₂, с целью поиска альтернативного способа получения сорбентов для извлечения радиоактивных металлов из водных растворов. Помимо этого в работе проведено сравнение образцов TODGA/ССП, полученных импрегнированием из СК CO₂ с аналогичными образцами, полученными методом жидкофазного импрегнирования из метанола, по параметру устойчивости к вымыванию TODGA азотнокислыми растворами. В работе используется ранее предложенный подход к измерению адсорбции основанный на

использовании сверхкритической флюидной хроматографии для прямого анализа содержания вещества в флюидной фазе [6]. Такой подход позволяет получать экспериментальные изотермы адсорбции (Рис. 1) и, в свою очередь рассчитывать параметры насыщения адсорбента при использовании уравнений модельных изотерм.

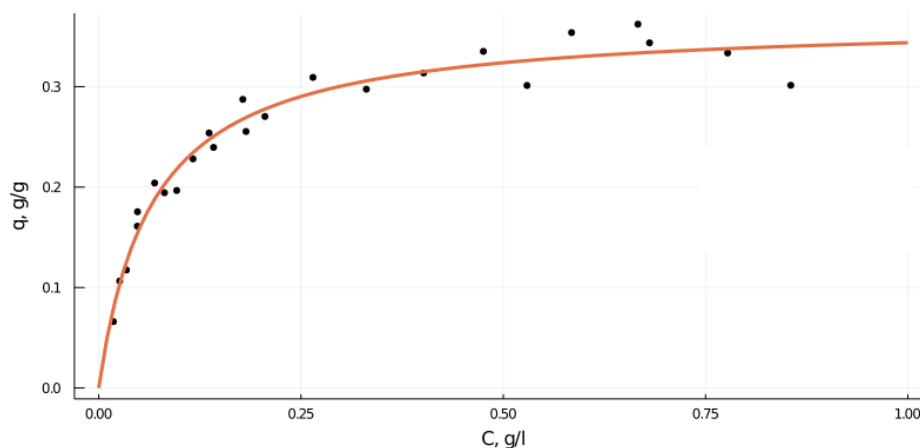


Рис. 1. Пример изотермы адсорбции TODGA на ССП MN-202 из СК CO₂ при давлении 20 МПа, температуре 40 °С.

Полученные в работе образцы TODGA/ССП потенциально могут использоваться для извлечения металлов (в том числе лантаноидов и актиноидов) из водных азотнокислых растворов. В будущем планируются провести испытания экстракционной способности таких образцов по отношению к ряду радиоактивных металлов.

Литература:

- [1] Wang Z. et al. Extraction of trivalent americium and europium with TODGA homologs from HNO₃ solution // J Radioanal Nucl Chem. 2017. Vol. 313, № 2. P. 309–318.
- [2] Watanabe S. et al. Optimizing composition of TODGA/SiO₂-P adsorbent for extraction chromatography process // Procedia Chemistry. 2012. Vol. 7. P. 411–417.
- [3] Chen M. et al. Adsorption behavior of thorium on N,N,N',N'-tetraoctyldiglycolamide (TODGA) impregnated graphene aerogel // Talanta. 2018. Vol. 181. P. 311–317.
- [4] Милютин В. В. и др. Химическая и радиационная стойкость сорбентов на основе N,N,N',N'-тетра-н-октиламида дигликолевой кислоты // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 1. С. 55-58.
- [5] Davankov V. et al. Hypercross-linked polystyrene and its potentials for liquid chromatography: a mini-review // Journal of Chromatography A. 2002. Vol. 965, № 1–2. P. 65–73.
- [6] Kostenko M.O., Ustinovich K.B., Pokrovskii O.I. Online Monitoring of Adsorption onto Silica Xerogels and Aerogels from Supercritical Solutions Using Supercritical Fluid Chromatography // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65, № 10. P. 1577–1584.

Adsorption of N'-tetraoctyl diglycolamide on hypercrosslinked polystyrene from supercritical carbon dioxide

Kostenko M.O.¹, Parenago O.O.^{1,2}

1 - Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia

2 - Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

Kostenko@supercritical.ru

One of the most important scientific and technical areas of our time is nuclear energy. An actual problem to be solved in this area is the transition to a potentially more cost-effective closed nuclear fuel cycle (CNFC). In turn, the necessary stage in the implementation of the CNFC is the treatment of wastewater contaminated with radionuclides during the regeneration of spent nuclear fuel. Wastewater treatment is usually carried out by extracting radioactive metals using various organic complexing agents, among which diamides are widely represented. One of the most promising complexing agents is N'-tetraoctyl diglycolamide (TODGA), which is recognized as one of the best due to its chemical stability, good solubility in organic solvents, and high recovery rates of metals, in particular, actinides [1]. Usually TODGA is used in the form of solutions in aliphatic hydrocarbons (for example, kerosene), however, adsorbed forms of TODGA on the surface of various adsorbents potentially are more convenient for industry. The materials obtained in this way are able to adsorb metals from aqueous solutions for subsequent concentration. Currently, there are works showing the possibility of application of silica gels modified with a styrene-divinylbenzene copolymers [2], graphene aerogels [3], super-crosslinked polystyrene (SCP) [4] and others.

Due to its unique structure, the SCP has a number of features. In particular, the high porosity and nature of the surface containing aromatic active centers allows this material to act as an adsorbent for a wide range of tasks in industry, medicine and science [5]. The application of these type adsorbents in SC fluids media is poorly studied and is of particular research interest.

This work is devoted to the study of the adsorption of TODGA on the surface of several commercially available SCP adsorbents from Purolite (UK) from the SC CO₂ environment, in order to find an alternative method of obtaining sorbents for the radioactive metals extraction from aqueous solutions. In addition, the work presents a comparison of TODGA/SCP samples obtained by impregnation from SC CO₂ with similar samples obtained by liquid-phase impregnation from methanol, according to the parameter of TODGA washout resistance to nitric acid solutions. The paper uses the previously proposed approach to the measurement of adsorption based on the application of supercritical fluid chromatography for direct analysis of the substance content in the fluid phase [6]. This approach allows to obtain experimental adsorption isotherms (Fig. 1) and, in turn, to calculate the parameters of the adsorbent saturation using the equations of model isotherms.

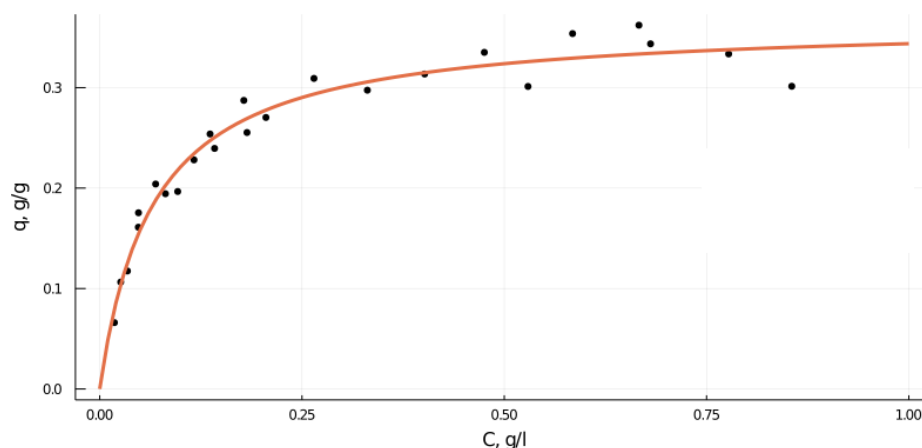


Fig. 1. An example of the adsorption isotherm of TODGA on MN-202 SCP from SC CO₂ at a pressure of 20 MPa, a temperature of 40 °C.

The TODGA / SCP samples obtained in this work can potentially be used for the extraction of metals (including lanthanides and actinides) from aqueous nitric acid solutions. In the future, it is planned to test the extraction ability of such samples in relation to a number of radioactive metals.

References:

- [1] Wang Z. et al. Extraction of trivalent americium and europium with TODGA homologs from HNO₃ solution // *J Radioanal Nucl Chem.* 2017. Vol. 313, № 2. P. 309–318.
- [2] Watanabe S. et al. Optimizing composition of TODGA/SiO₂-P adsorbent for extraction chromatography process // *Procedia Chemistry.* 2012. Vol. 7. P. 411–417.
- [3] Chen M. et al. Adsorption behavior of thorium on N,N,N',N'-tetraoctyldiglycolamide (TODGA) impregnated graphene aerogel // *Talanta.* 2018. Vol. 181. P. 311–317.
- [4] Милютин В. В. и др. Химическая и радиационная стойкость сорбентов на основе N,N,N',N'-тетра-н-октиламида дигликолевой кислоты // *Радиохимия.* 2016. Т. 58. № 1. С. 55-58.
- [5] Davankov V. et al. Hypercross-linked polystyrene and its potentials for liquid chromatography: a mini-review // *Journal of Chromatography A.* 2002. Vol. 965, № 1–2. P. 65–73.
- [6] Kostenko M.O., Ustinovich K.B., Pokrovskii O.I. Online Monitoring of Adsorption onto Silica Xerogels and Aerogels from Supercritical Solutions Using Supercritical Fluid Chromatography // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. Vol. 65, № 10. P. 1577–1584.

Диспергирование углеродных нанотрубок методом быстрого расширения сверхкритических суспензий: влияние параметров процесса

Зуев Я. И.^{1,2}, Воробей А.М.¹, Устинович К. Б.¹, Паренаго О. О.^{1,2}

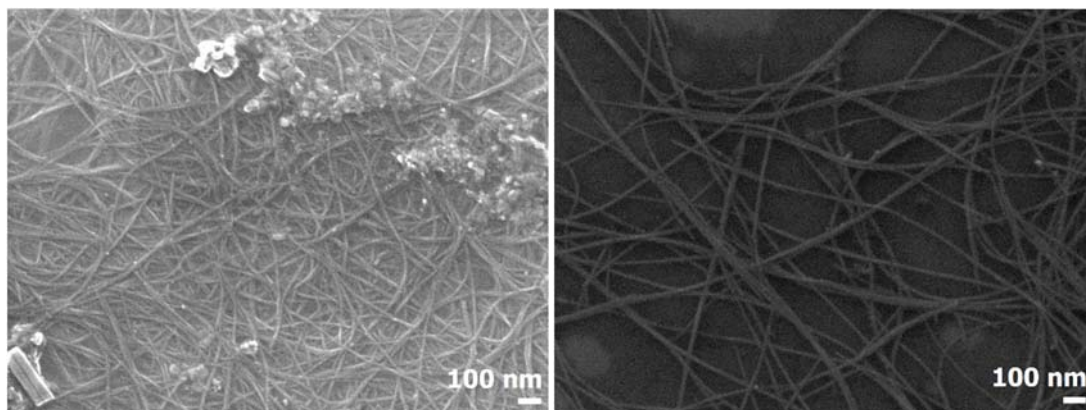
¹ Лаборатория сверхкритических флюидных технологий, ИОНХ РАН, Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
lekr99@mail.ru

На сегодняшний день углеродные нанотрубки (УНТ) применяются в большом количестве различных сфер. Их уникальные свойства открывают широкие возможности для использования в аэрокосмической индустрии, лазерном оборудовании, при создании суперконденсаторов, мембран для очистки сточных вод и опреснения и т. д. В частности, введение УНТ в матрицу полимера может придавать электропроводность материалу, а также существенно улучшать его механические характеристики.

Основной проблемой использования УНТ является их агрегация, а в агрегированном 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 деагрегации трубок применяется многократная обработка мощным ультразвуком с последующим центрифугированием. Кроме того, для эффективного диспергирования УНТ дополнительно используют поверхностно-активные вещества. 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 показано, что обработка RESS приводит к значительному увеличению удельного объема УНТ (до 11 раз). На фотографиях сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показаны нанотрубки до обработки (рис. 1а) и после обработки (рис. 1б). Использование сверхкритического азота вместо диоксида углерода является более перспективным, поскольку из-за очень низкого значения критической температуры азота отсутствует риск образования двухфазной системы жидкость-пар во время быстрого расширения жидкости, которая может вызвать капиллярные эффекты, пагубные для высокодисперсных материалов. Показано, что дисперсность УНТ сильно зависит от типа нанотрубок. Опыты проводили с двумя типами широко доступных 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 СЭМ фотографии УНТ до RESS обработки (А) и после обработки (Б)

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант мк 18-29-06071.

Dispersion of carbon nanotubes by the rapid expansion of supercritical suspensions: the influence of process parameters

Zuev Ya.I. ^{1,2}, Vorobei A.M. ¹, Ustinovich K.B.¹, Parenago O.O. ^{1,2}

¹ *Laboratory of Supercritical Fluid Technologies, IGIC RAS, Moscow, Russia*

² *Moscow State University M.V. Lomonosov, Faculty of Chemistry, Moscow, Russia*
lekr99@mail.ru

Nowadays, carbon nanotubes (CNTs) are used in a wide variety of fields. Their unique properties open wide opportunities for their use in the aerospace industry, laser equipment, in the preparation of supercapacitors, wastewater treatment and desalination membranes, etc. In particular, CNTs introduction in polymer matrix can impart conductivity to the material and also improve mechanical characteristics.

The main problem of CNTs using is their agglomeration, and in the agglomerated state they do not allow them to fully realize their potential. It is not possible to use CNTs without preliminary processing fully; therefore, it becomes necessary to develop methods for CNTs dispersing. Typically, the tubes are deagglomerated by repeated high-power sonication followed by centrifugation. In addition, surfactants are additionally used for efficient dispersion of CNTs. However, when processing CNTs with ultrasound, they can change significantly, in particular, shorten which leads to changes in the properties of the final product. The method of rapid expansion of supercritical suspensions (RESS) used in this work can be an alternative method for CNTs processing.

It was shown that the RESS treatment leads to a significant increase in the specific volume of CNTs (up to 11 times). SEM images show nanotubes before treatment (Fig. 1a) and after treatment (Fig. 1b). The use of supercritical nitrogen instead of carbon dioxide is more promising, since, due to the very low critical temperature of nitrogen, there is no risk of the formation of a two-phase liquid-vapor system during the rapid expansion of the liquid, which can cause capillary effects detrimental to highly dispersed materials. It is shown that the dispersion of CNTs strongly depends on the type of nanotubes. The experiments were carried out with two types of widely available CNTs (manufactured by HiPco and OCSiAl). For CNTs from different manufacturers, the absolute values of the increase in the specific volume may differ by an order of magnitude; however, the tendencies of the influence of the RESS process parameters on the bulk density of CNTs does not change.

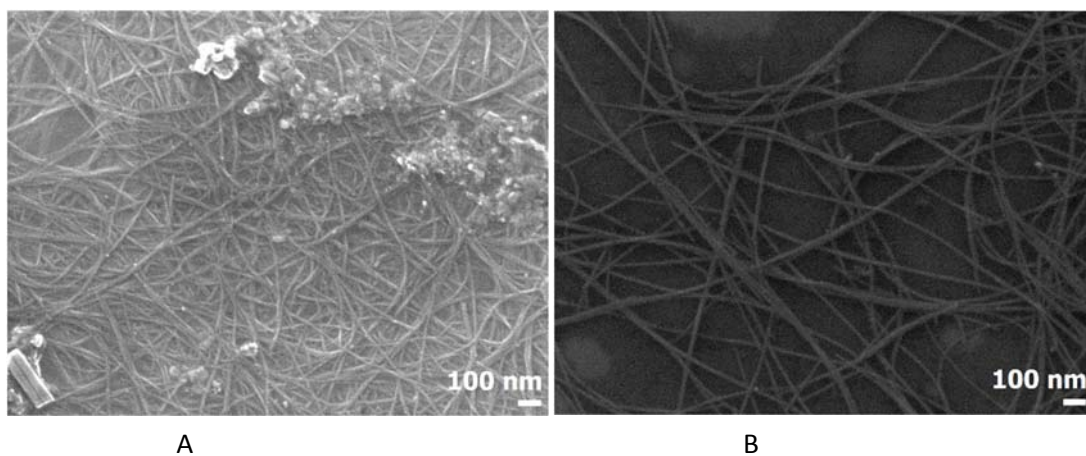


Figure. 1. SEM images of CNTs before RESS processing (A) and after processing (B)

Acknowledgments: This work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research, grant 18-29-06071.

Исследование формы кроссоверной области в сверхкритическом CO₂

Каликин Н.Н.¹, Опарин Р.Д.¹, Будков Ю.А.^{1,2}, Колесников А.Л.³, Киселев М.Г.¹

1 – Институт Химии Растворов РАН им. Г.А. Крестова, Россия

2 – Московский Институт Электроники и Математики им. А.Н. Тихонова, Национальный Исследовательский Университет Высшая Школа Экономики, Россия

3 – Institut für Nichtklassische Chemie e.V., Германия

nikolaikalikin@gmail.com

Важность положения и формы кроссоверной области, наблюдаемой в смесях сверхкритических флюидов, очевидна в качестве необходимых знаний для успешного проведения экспериментальных сверхкритических процессов, таких как микронизация, сокристаллизация, осаждение и др. В литературе принято, что данная область в координатах растворимость-давление ограничена двумя точками, в которых пересекаются все изотермы растворимости. Таким образом, при этом предположении, в координатах давление-температура такая кроссоверная область, внутри которой зависимость растворимости от температуры обратно пропорциональна, должна иметь прямоугольную форму. С другой стороны, тщательное изучение экспериментальных данных по растворимости позволяет заключить, что положение точки верхнего кроссовера, как более изученного, кажется несколько «размазанным». Данное наблюдение, а также тот факт, что высокая температура должна подавить подобное феноменологическое поведение растворимости противоречит сложившимся моделям, описывающим положение кроссоверных точек.

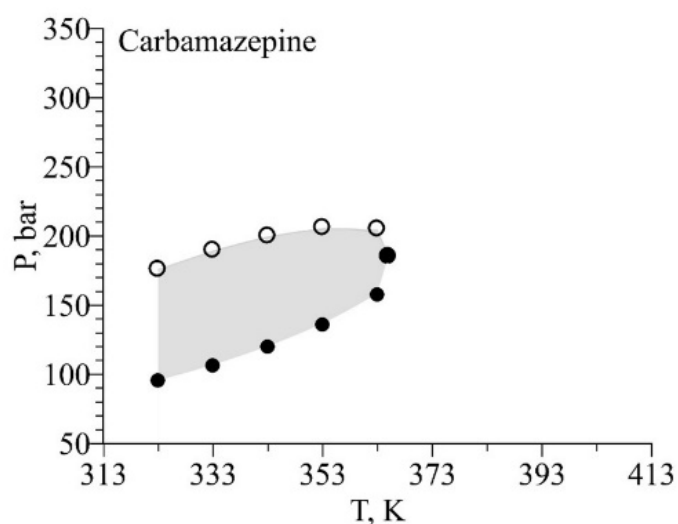


Рис. 1. Область обратно пропорциональной зависимости растворимости от давления (серый) для карбамазепина.

Для изучения данной неоднозначности мы рассчитали значения растворимости ряда слаборастворимых лекарственных соединений в широких интервалах температуры и давления, используя разработанный нами подход, в основе которого лежит расчет свободной энергии сольватации в рамках теории классического функционала плотности. Анализируя полученные результаты, мы ясно наблюдали отсутствие двух особых точек в

координатах растворимость-давление, в которых пересекаются все изотермы растворимости. Мы показали, что на самом деле производные растворимости от температуры меняют знак при разных значениях давления для каждой изотермы, в результате ограничивая кроссоверную область в координатах давление-температура, показанную на рис. 1, где пустые и закрашенные кружки соответствуют рассчитанным точкам верхних и нижних кроссоверов. Также видно, что с ростом температуры линии, образуемые верхними и нижними кроссоверными точками, сходятся в одну точку при определенной температуре, выше которой растворимость находится в прямо пропорциональной зависимости от температуры при любых давлениях.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-06008.

Investigation of the crossover region shape in supercritical CO₂

Kalikin N.N.¹, Oparin R.D.¹, Budkov Y.A.^{1,2}, Kolesnikov A.L.³, Kiselev M.G.¹

1 – G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Russia

2 – National Research University Higher School of Economics, Russia

3 – Institut für Nichtklassische Chemie e.V., Germany

nikolaiKalikin@gmail.com

The importance of the location and shape of the crossover region, observed in the supercritical fluids' mixtures, is clear as the essential data for a successful realization of the supercritical experimental procedures, such as micronization, cocrystallization, precipitation, etc. It is accepted in literature that such region in the solubility-pressure coordinates is bounded by the two points, at which all isotherms intersect. Thus, under such assumption, in the pressure-temperature coordinates such crossover region, within which the solubility is inversely dependent on the temperature, might have a rectangular shape. On the other hand, careful investigation of the experimental solubility data leads one to the conclusion, that the location of the upper crossover point, as the more examined one, seems to be rather "smeared". This observation and also the fact that high temperature should suppress this phenomenological solubility behavior contradicts with the established models, describing the location of the crossover points.

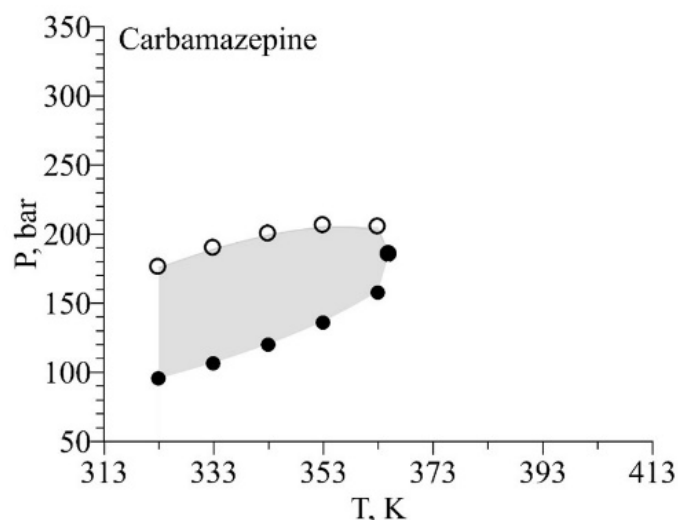


Fig. 1. Region of the inverse temperature dependence of the solubility (in grey) for carbamazepine.

To investigate this ambiguity, we have computed the solubility values for a set of the sparingly soluble drug compounds in a wide temperature and pressure ranges, using the developed approach, based on the solvation free energy calculation via the classical density functional theory. Analysing our results, we have clearly observed that there are no two specific crossover points in the solubility-pressure coordinates, where all of the solubility isotherms intersect. Rather we show that the temperature derivatives of the solubility change the sign at different pressure values for each isotherm, as a result bounding the area of the crossover region in pressure-temperature coordinates, depicted at the figure 1, where the open and filled circles

correspond to the calculated higher and lower crossover points, respectively. It is also seen, that with the temperature increase the lines, composed of the lower and upper crossover points, converge to one point at certain temperature, higher which the solubility is in a direct dependence with the temperature for any pressure value.

Acknowledgement. This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, grant 18-29-06008.

Исследование влияния параметров синтеза прекурсоров методом сверхкритического антисольвентного осаждения CO₂ на стадии формирования железо-европиевого граната

Соколов И.Е.¹, Ефремова Е.И.¹, Боева Н.М.², Фомичев В.В.¹

1 – МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

2 – Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

E-mail: sokolov_iliya@yahoo.com

В последние годы большое внимание уделяется магнитным материалам, таким как железосодержащие гранаты и шпинели с неэквивалентными и антиферромагнитно связанными спиновыми подрешетками, из-за их потенциального использования в современных технологиях [1]. Ферримагнитные редкоземельные гранаты $Re_3Fe_5O_{12}$ составляют уникальную группу материалов, которые уже давно изучены на предмет их магнитных и магнитооптических свойств. На сегодняшний день для получения редкоземельных железных гранатов используются многочисленные методы, среди которых твердофазный синтез при температурах порядка 1500 °С [2], совместное осаждение [3], гидротермальный синтез [4], золь–гель синтез [5]. Метод синтеза имеет большое значение при получения магнитных частиц, так как может оказывать влияние на магнитные свойства, такие как коэрцитивная сила (H_c) и намагниченность насыщения (M_s), зависящие от морфологии и микроструктуры получаемых материалов [6].

Альтернативой традиционным процессам микронизации, является использование уникальных характеристик сверхкритических антирастворителей. Большая скорость диффузии вещества в сверхкритический флюид приводит к мгновенному пересыщению растворенного вещества и его осаждению в виде частиц, контролируемого размера [7]. Использование прекурсоров, полученных методом сверхкритического антисольвентного осаждения (SAS), позволяет существенно снизить температуру последующего отжига при получении сложных оксидов [8]. Целью данного исследования является определение влияния параметров синтеза прекурсоров методом SAS на стадии формирования железо-европиевого граната (ЖЕГ).

Прекурсоры были приготовлены путем совместного осаждения в среде сверхкритического флюида CO₂ солей европия и железа из одного раствора с соотношением компонентов, отвечающим составу ЖЕГ. Для установления оптимальных условий получения прекурсора были рассмотрены следующие параметры синтеза: интервал давлений 9-25 МПа, температур 40-60°C, концентраций раствора 23-138 мг/мл. Полученные образцы были исследованы комплексом физико-химических методов: синхронный ДСК/ТГ анализ, рентгенофазовый анализ (РФА), ИК-спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). По данным ПЭМ и РФА, прекурсоры, полученные методом SAS, являются рентгеноаморфными твердыми растворами исходных солей и представляют собой

сферические частицы, слипшиеся в агломераты размером от 20-80 нм. Термическая обработка полученных прекурсоров при температуре 800°C в течении 3 часов приводит к кристаллизации порошка в структуре ЖЕГ, что подтверждается данными РФА. Согласно данным ИК-спектроскопии, образование ЖЕГ из прекурсора происходит через фазы карбонатов европия и метагидроксида железа.

Выявлено, что наибольшее влияние на свойства, получаемого прекурсора оказывают изменение параметров давления и температуры. Проведение синтеза при температуре выше 40°C и давлении меньше 15 МПа приводило к существенному повышению температуры последующего высокотемпературного отжига для кристаллизации ЖЕГ. Исчезновение примесной фазы предшественника структуры граната, наблюдалось после прокаливания прекурсоров при температуре 1000 °С. Увеличение давления от 15 до 25 МПа не оказывает влияния на размер частиц и, в результате, температуру образования структуры ЖЕГ. Увеличение концентрации растворенного вещества не приводит к значительным изменениям в процессе фазообразования ЖЕГ.

Таким образом, определены оптимальные параметры получения наночастиц прекурсоров с заданными размерами и свойствами методом SAS – температура 40°C и давление 15 МПа. Последующая термическая обработка прекурсоров приводит к формированию однородных по размеру нанокристаллов железо-европиевого граната при меньшей температуре.

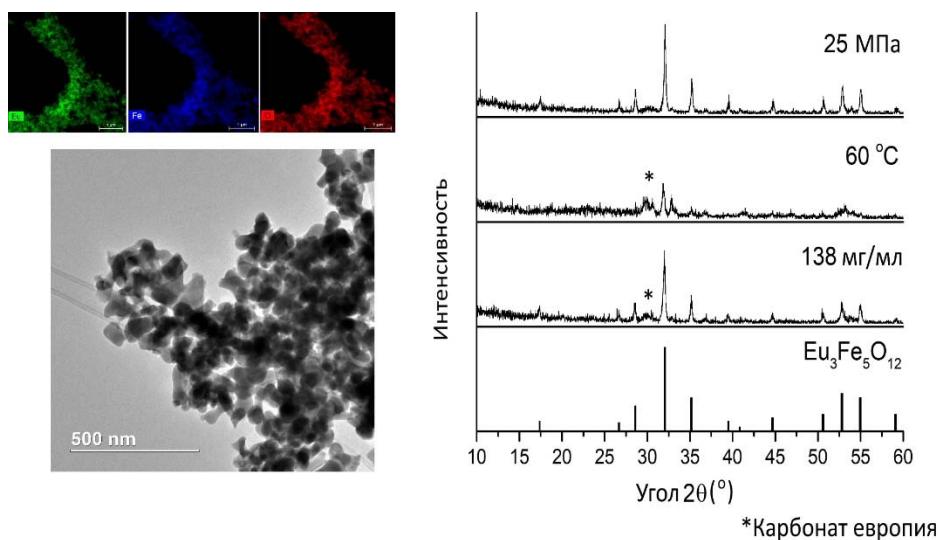


Рис.1. Микрофотографии свежеприготовленного методом SAS прекурсора ЖЕГ; карта распределения элементов Eu (зеленый), Fe (синий), O (красный). Дифрактограммы прекурсоров, полученных при различных параметрах синтеза и прокаленных при температуре 800 °C

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-06013.

Литература:

[1] Sugimoto M. The past, present, and future of ferrites // Journal of the American Ceramic Society. 1999. V.82. №.2. P. 269-280.

- [2] Grasset F. et al. Effects of ball milling on the grain morphology and the magnetic properties of $Gd_3Fe_3Al_2O_{12}$ garnet compound // Journal of alloys and compounds. 2003. V.359. №.1-2. P. 330-337.
- [3] Caffarena V. R. et al. Samarium-iron garnet nanopowder obtained by co-precipitation // Latin American applied research. 2006. V.36. P. 137-140.
- [4] Ramesh T., Shinde R. S., Murthy S. R. Nanocrystalline gadolinium iron garnet for circulator applications // Journal of magnetism and magnetic materials. 2012. V.324. №.22. P. 3668-3673.
- [5] Nguyet D. T. T. et al. Magnetization and coercivity of nanocrystalline gadolinium iron garnet // Journal of magnetism and magnetic materials. 2013. V.332. P. 180-185.
- [6] Leslie-Pelecky D. L., Rieke R. D. Magnetic properties of nanostructured materials // Chemistry of materials. 1996. V.8. №. 8. P. 1770-1783.
- [7] Reverchon E. Supercritical antisolvent precipitation of micro-and nano-particles // The journal of supercritical fluids. 1999. V.15. №.1. P. 1-21.
- [8] Соколов И.Е., Ефремова Е.И., Боева Н.М., Ерофеева А.Р., Колобанов А.И., Сигов А.С., Фомичев В.В. Анализ стадий формирования железо-иттриевого граната из прекурсора, полученного методом сверхкритического антисольвентного осаждения CO_2 // СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ: ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА. 2020. Т.15. №. 3. С. 73-86.

Investigation of the influence of the synthesis parameters on a precursor obtained by the method of supercritical antisolvent CO₂ precipitation at the stage of europium iron garnet formation

Sokolov I.E.¹, Efremova E.I.¹, Boeva N.M.², Fomichev V.V.¹

1 – MIREA - Russian Technological University, Moscow, Russia

2 – Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS, Moscow, Russia

E-mail: sokolov_iliya@yahoo.com

In recent years, much attention has been paid to magnetic materials, such as iron-containing garnets and spinels with nonequivalent and antiferromagnetically coupled spin sublattices, due to their potential use in modern technologies [1]. Ferrimagnetic rare earth garnets $\text{Re}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ constitute a unique group of materials that have long been studied for their magnetic and magneto-optical properties. Currently, a number of methods for producing rare-earth iron garnets powders have been implemented: solid-phase method at high temperature (above 1500°C) [2], co-precipitation [3], microwave synthesis [4], sol-gel [5]. The synthesis method is of great importance in obtaining magnetic particles, since it can affect the magnetic properties, such as the coercive force (Hc) and value of saturated magnetization (Ms), depending on the morphology and microstructure of the materials obtained [6]. An alternative to traditional micronisation processes is the use of the unique characteristics of supercritical anti-solvents. The high rate of diffusion of a substance into a supercritical fluid leads to instant supersaturation of the solute and its precipitation in the form of particles of controlled size [7]. The use of precursors obtained by the method of supercritical antisolvent CO₂ precipitation (SAS) makes it possible to significantly reduce the temperature for obtaining a crystalline phase with the garnet structure [8]. The aim of this study is to determine the influence of the parameters of the synthesis of precursors by the SAS method at the stage of the formation of europium iron garnet (EIG).

Precursor was obtained by co-micronizing salts of europium and iron from a common solution with a ratio of components corresponding to EIG composition. To establish the optimal conditions for obtaining the precursor, the following synthesis parameters were considered: a pressure range of 9-25 MPa, temperatures of 40-60°C, and a solution concentration of 23-138 mg/ml. The resulting samples were investigated by a set of physicochemical analysis methods: synchronous DSC /TG analysis, X-ray diffraction analysis (XRD), IR-spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM). According to microscopy data and XRD phase analysis the precursors prepared using the supercritical fluid CO₂ technology is a nanoscale X-ray amorphous solid solution of initial salts and consists of spherical particles forming agglomerates 20–80 nm in size. Annealing of the obtained precursors at a temperature of 800 °C for 3 hours leads to crystallization of the powder in the structure of the EIG, which is confirmed by the XRD data. According to IR spectroscopy data, the formation of EIG from the precursor occurs through the phases of europium carbonates and iron metahydroxide.

It was found that the greatest influence on the properties of the obtained precursor is affected by changes in pressure and temperature. Carrying out the synthesis at a temperature above 40 °C and a pressure below 15 MPa led to a significant increase in the temperature of the subsequent high-temperature annealing for the crystallization of EIG. The disappearance of the impurity phase of the precursor of the garnet structure was observed after calcining at a temperature of 1000°C. An increase in pressure from 15 to 25 MPa does not affect the particle size and, as a result, the temperature of formation of the EIG structure. An increase in the concentration of a solute does not lead to significant changes in the process of phase formation of the EIG.

Thus, the optimal parameters for obtaining nanoparticles of precursors with specified sizes and properties by the SAS method have been determined - a temperature of 40°C and a pressure of 15 MPa. Subsequent calcining of the precursors leads to the formation of nanocrystals of europium iron garnet of uniform size at a lower temperature.

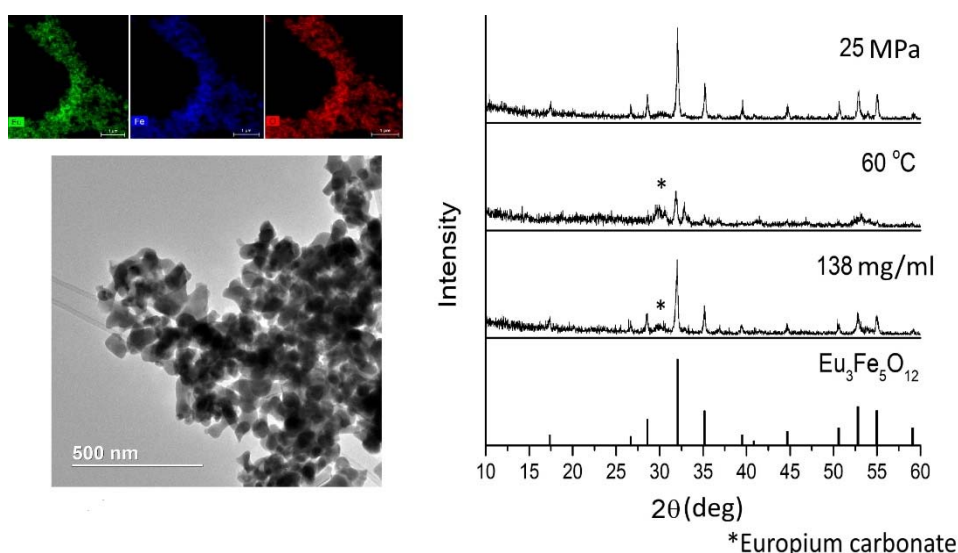


Fig. 1. Microphotographs of a freshly prepared EIG precursor and a map of the distribution of elements: Eu (green), Fe (blue), O (red). XRD patterns of precursors obtained at various synthesis parameters and calcined at 800°C

Acknowledgement. This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education (project of the Russian Foundation for Basic Research No 18-29-06013).

References:

- [1] M. J. Sugimoto of the American Ceramic Society. 82. 2 (1999) 269.
- [2] F. Grasset et al. J. of alloys and compounds. 359. 1-2 (2003) 330.
- [3] V. R. Caffarena et al. Latin American applied research. 36 (2006) 137.
- [4] T. Ramesh, R. S. Shinde, S. R. Murthy, J. of magnetism and magnetic materials. 324. 22 (2012) 3668.
- [5] D. T. T. Nguyet et al., J. of magnetism and magnetic materials. 332 (2013) 180.
- [6] D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke, Chemistry of materials. 8 (1996) 1770.
- [7] E. Reverchon, The journal of supercritical fluids. 15. 1 (1999) 1.
- [8] I.E. Sokolov, E.I. Efremova, N.M. Boeva, A.R. Erofeeva, A.I. Kolobanov, A.S. Sigov, V.V. Fomichev, SCF-TP on-line. 3 (2020) 73.

Сверхкритическая флюидная экстракция хинолина и индола из водных растворов поливинилпирролидона

Соловьев В.О.¹, Костенко М.О.^{1,2}, Соловьева С.В.^{1,3}, Паренаго О.О.^{1,2}, Вошкин А.А.^{1,3}

1 - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

2 - Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

3 - МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

svo@igic.ras.ru

Технология «зеленой» жидкость-жидкостной экстракции – перспективный экстракционный метод, позволяющий извлекать, разделять и концентрировать целевые вещества из многокомпонентных растворов. Применение водорастворимых полимеров является актуальным в развитии методов разделения и концентрирования многих органических и неорганических соединений [1-3]. Так, нами было изучено применение поливинилпирролидона 3500 (ПВП-3500) в процессах извлечения хинолина и индола из легких углеводородных фракций. Результаты исследований показали, что экстракционные системы на основе выше представленного полимера эффективно извлекают хинолин и индол из н-гексана.

Однако одной из сложностей данного метода является необходимость выделения целевых соединений из водно-полимерных растворов. В настоящей работе была рассмотрена возможность применения сверхкритической флюидной экстракции, как метода выделения азотсодержащих соединений из раствора ПВП-3500. Сверхкритическая флюидная экстракция применяется в процессах извлечения многих органических веществ из различного типа сырья [4]. Самым широко используемым флюидом в качестве экстрагента в сверхкритической флюидной экстракции является диоксид углерода, так как он дешевый, легкодоступный и обладает большой растворяющей и низко реакционной способностями [5]. Для реализации поставленной задачи нами было изучено влияние параметров существования флюида на эффективность извлечения азотсодержащих соединений. Установлено, что с ростом давления проведения процесса, наблюдается увеличение степени извлечения хинолина и индола в CO₂-фазу.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-06070.

Литература:

- [1] Solov'ev V. O., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2020. V. 54. No. 5. P. 894-899.
- [2] Fedorova M. I., Levina A. V., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2020. V. 54. No. 4. P. 604-609.
- [3] Zakhodyaeva Y. A., Solov'ev V. O., Zinov'eva I. V., Rudakov D. G., Timoshenko A. V., Voshkin A. A. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2019. V. 53. No. 4. P. 550-555.
- [4] Sugimoto Y., Ota M., Sato Y., Smith Jr. R. L., Inomata H. J. Supercrit. Fluids. 2020. V. 166. Article 105013.
- [5] M. Yousefi, M. Rahimi-Nasrabadi, S. M. Pourmortazavi, M. Wysokowski, T. Jesionowski, H. Ehrlich, S. Mirsadeghi // Trends in Analytical Chemistry 2019. V. 118. P. 182

Supercritical fluid extraction of quinoline and indole from aqueous solutions of polyvinylpyrrolidone

Solov'ev V.O.¹, Kostenko M.O.^{1,2}, Solov'eva S.V.^{1,3}, Parenago O.O.^{1,2}, Voshkin A.A.^{1,3}

1 - Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia

2 - Lomonosov Moscow State University, Chemical Department, Moscow, Russia

3 - MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

svo@igic.ras.ru

Green liquid extraction technology is a promising extraction method that allows you to extract, separate and concentrate target substances from multicomponent solutions. The use of water-soluble polymers is relevant in the development of methods for the separation and concentration of many inorganic compounds [1-3]. Thus, we have studied the use of polyvinylpyrrolidone 3500 (PVP-3500) in the extraction of quinoline and indole from light hydrocarbon fractions. The results of the study showed that the extraction systems based on the above effectively extract quinoline and indole from n-hexane.

Using one of the methods of isolation from water-polymer solutions. In this work, the possibility of using supercritical fluid extraction, as the separation of nitrogen-containing compounds from a PVP-3500 solution, was considered. Supercritical fluid extraction in the processes of extracting information sources from various types of raw materials [4]. The most widely used fluid as an extractant for supercritical fluid extraction is carbon dioxide, since it is cheap, readily available and has a high dissolving and low reactivity [5]. To accomplish this task, we studied the effect of the parameters of the existence of a fluid on the efficiency of extraction of nitrogen-containing compounds. It was found that with an increase in pressure, the process slows down, an increase in the degree of extraction of quinoline and indole into the CO₂-phase.

Acknowledgment. The reported study was funded by RFBR according to the research project № 18-29-06070.

References:

- [1] Solov'ev V. O., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2020. V. 54. No. 5. P. 894-899.
- [2] Fedorova M. I., Levina A. V., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2020. V. 54. No. 4. P. 604-609.
- [3] Zakhodyaeva Y. A., Solov'ev V. O., Zinov'eva I. V., Rudakov D. G., Timoshenko A. V., Voshkin A. A. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2019. V. 53. No. 4. P. 550-555.
- [4] Sugimoto Y., Ota M., Sato Y., Smith Jr. R. L., Inomata H. J. *Supercrit. Fluids*. 2020. V. 166. Article 105013.
- [5] M. Yousefi, M. Rahimi-Nasrabadi, S. M. Pourmortazavi, M. Wysokowski, T. Jesionowski, H. Ehrlich, S. Mirsadeghi // *Trends in Analytical Chemistry* 2019. V. 118. P. 182

Деполимеризация технических лигнинов в среде сверхкритических растворителей

Шаврина И.С., Ивахнов А.Д., Косяков Д.С., Пиковской И.И., Ульяновский Н.В.
Северный (Арктический) федеральный университет, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика», Архангельск
E-mail: i.shavrina@narfu.ru

В связи с истощением запасов ископаемых видов топлива, всё более актуальной становится задача поиска новых возобновляемых ресурсов. Ценным возобновляемым сырьем для получения многих полезных соединений является биомасса растений, основными компонентами которой являются целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин. Последний, благодаря своей уникальной химической структуре, является потенциальным источником ценных ароматических соединений. Особого внимания в этом плане заслуживают технические лигнины – побочные продукты целлюлозно-бумажного и гидролизного производств.

Уже несколько десятков лет во всем мире ведутся активные поиски путей деполимеризации технических лигнинов в низкомолекулярные продукты. Деполимеризация лигнина в сверхкритических условиях имеет ряд преимуществ, таких как высокая степень конверсии с низким образованием твердого остатка и варьирование продуктов деполимеризации в зависимости от температуры и продолжительности эксперимента. Но, несмотря на количество работ в данном направлении, имеется потребность в более фундаментальных исследованиях механизма, кинетики превращений биополимера и максимально полной характеристики образующихся продуктов.

В ходе выполнения данной работы было изучено влияние природы растворителя на процесс сольволиза различных лигнинов (гидролизный лигнин, сульфатный (крафт) лигнин, щелочной лигнин,) в сверхкритических условиях. Установлено, что наибольшая степень конверсии в низкомолекулярные (мономеры, димеры) продукты достигается при использовании сверхкритического изопропанола. Также было исследовано влияние температуры и продолжительности процесса на эффективность процесса деполимеризации лигнина, молекулярные массы образующихся продуктов и выход мономерных и димерных ароматических соединений. Выявлено, что при температуре реакции 350°C и продолжительности реакции 3 часа среднемолекулярная масса продуктов равна 400 Да, что в 17 раз меньше массы исходного лигнина.

С применением методов газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии высокого разрешения изучены механизмы и пути трансформации лигнинов в сверхкритических условиях. Установлено, что в среде сверхкритического изопропанола наиболее легко протекают процессы разрыва простых эфирных связей (бета-О-4) между структурными звеньями макромолекулы, деметилирования и гидрирования фенолпропановых структур. С применением методов хемометрической обработки данных

масс-спектрометрии высокого разрешения охарактеризован состав продуктов деполимеризации различных лигнинов в сверхкритических средах.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 18-73-10138.

Depolymerization of technical lignins in supercritical solvents

Shavrina I.S., Ivakhnov A.D., Kosyakov D.S., Pikovskoi I.I., Ul'yanovskii N.V.
Northern (Arctic) Federal University, Core Facility Center "Arktika"
E-mail: i.shavrina@narfu.ru

Today, lignocellulosic biomass is the most abundant and available renewable resource and is viewed as an alternative feedstock to fossil fuels. Lignin constitutes approximately 15–30 wt% of lignocellulosic biomass. The unique aromatic structure of lignin makes it a highly renewable source of valuable chemicals.

For several decades, the researchers have been actively searching for ways to depolymerize lignins into low molecular weight products. Now a new line of work based on the use of supercritical solvents, allowing to achieve the maximum degree of conversion of lignins to valuable products, is becoming increasingly relevant and promising. Nevertheless, the mechanism of the lignin depolymerization process and the composition of the resulting products remains insufficiently studied to date.

During this research, the effect of the nature of the solvent on the process of solvolysis of various lignins (hydrolysis lignin, sulfate (kraft) lignin, alkaline lignin,) under supercritical conditions was studied. It has been established that the highest degree of conversion to low molecular weight (monomers, dimers) products is achieved using supercritical isopropanol.

The influence of temperature and process duration on the efficiency of the lignin depolymerization, the molecular weights of the products formed and the yield of monomeric and dimeric aromatic compounds were studied. It was found that at a reaction temperature of 350 °C and a reaction duration of 3 hours, the mass-average molar mass of the products is 400 Da, which is 17 times less than the mass of the initial lignin.

Using the methods of gas and high-performance liquid chromatography and high-resolution mass spectrometry, the mechanisms and pathways of lignin transformation under supercritical conditions were studied. It has been established that in the medium of supercritical isopropanol the processes of ether bond breaking (β -O-4) between the structural units of the macromolecule, demethylation and hydrogenation of phenylpropane structures most easily proceed. Using the methods of chemometric analysis of high-resolution mass spectrometry data, the chemical compositions of the depolymerization products was characterized.

Acknowledgement: This work was supported by the Russian Science Foundation, № 18-73-10138

Синтез в среде субкритической воды фенантроновых алкалоидов и изучение их антиоксидантной и анти - ацетилхолинэстеразной активности

Хизриева С.С.*, Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Ветрова Е.В., Борисенко Н.И.
 Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, 344090, пр. Стачки, 194/2, г. Ростов-на-Дону, Россия
 *hizrieva@sfedu.ru

Обсуждаются техники синтеза фенантроновых (IIa,б) производных из растительных апорфинов (Ia,б) в среде субкритической воды (СБВ) [1,2]. Полученные модельные производные демонстрируют отличные от исходных апорфиновых субстанций антиоксидантные свойства и способны ингибировать ацетилхолинэстеразную активность. Как сейчас полагают, ряд нейродегенеративных заболеваний, таких как, например, болезнь Альцгеймера, имеют воспалительную основу, что может составить новые терапевтические стратегии для борьбы с этими заболеваниями [3]. Одной из таких стратегий является поиск растительных метаболитов и их производных способных оказывать нейропротекторное действие путем ингибирования АХЭ или ингибирования окислительного стресса. В частности, такой перспективной группой растительных метаболитов являются апорфиновые (глауцин, болдин) и получаемые на их основе фенантроновые алкалоиды (секо-глауцин и секо-болдин).

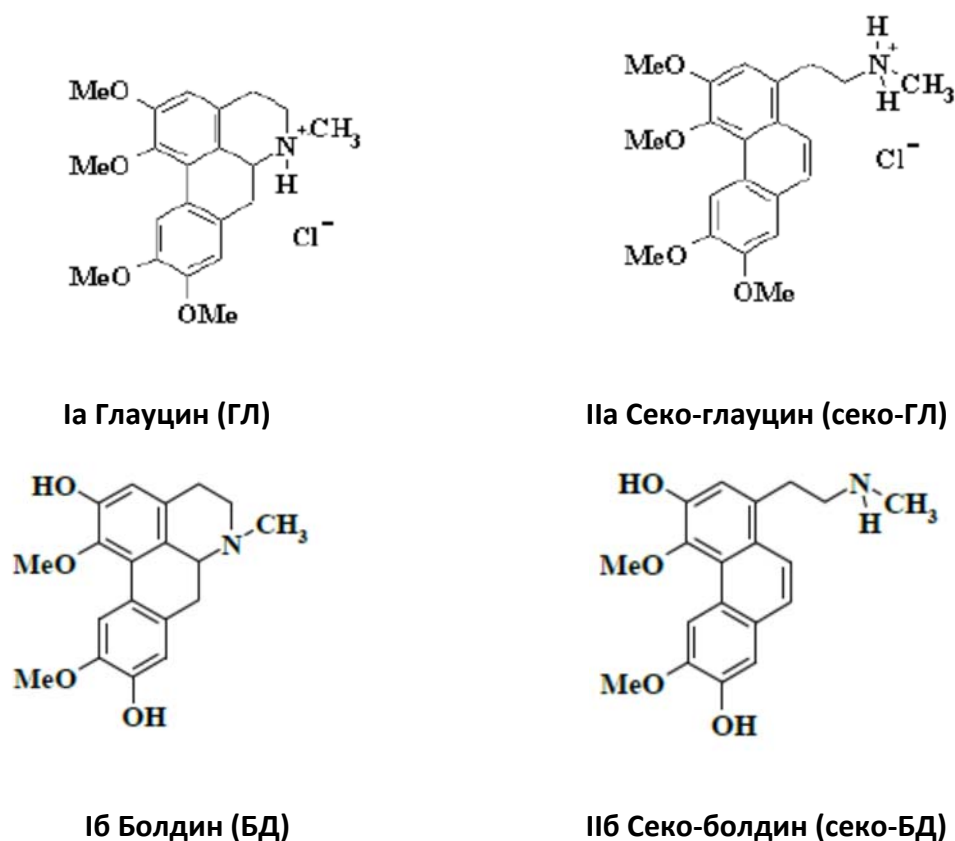


Рис. 1. Структурные формулы модельных соединений (Ia глауцин (ГЛ), IIa секо-глауцин (секо-ГЛ), Iб болдин (БД) и IIб секо-болдин (секо-БД))

Впервые модельные фенантреновые секо-алкалоиды (секо-глауцин и секо-болдин), полученные в среде субкритической воды (СБВ) из растительных апорфиновых алкалоидов изучены как антиоксиданты и ингибиторы ацетилхолинэстеразы (АХЭ). Антиоксидантную активность (*in vitro*) модельных апорфиновых и фенантреновых алкалоидов: болдина, секо-болдина, глауцина и секо-глауцина, (БД, секо-БД, ГЛ и секо-ГЛ) исследовали в реакции со стабильным свободным радикаломДФПГ (1,1-дифенил-2-пикрилгидразил). *In vivo* антиоксидантную активность определяли в биолюминесцентной тест-системе с использованием генетически модифицированных штаммов *E. coli*. В экспериментах *in vitro* (ДФПГ-тест) и *in vivo* (биотест) фенантреновые алкалоиды секо-ГЛ и секо-БД демонстрируют более высокую антиоксидантную активность, чем их апорфиновые предшественники ГЛ и БД.

Для исследования (*in vitro*) антихолинэстеразной активности алкалоидов и их фенантреновых секо-изомеров использован метод Элмана с небольшими модификациями [4,5]. Данные по ингибирующей активности фермента АХЭ апорфиновыми и фенантреновыми алкалоидами, выраженные в виде значений IC_{50} , полученных из зависимостей кривых «доза-ответ» демонстрируют, что ингибирующая активность для секо-болдина и секо-глауцина выше, чем для исходных апорфиновых алкалоидов болдина и глауцина, соответственно.

Таким образом, показано, что полученные в СБВ фенантреновые алкалоиды проявляют более высокую антиоксидантную активность и лучшую ингибирующую АХЭ-активность, чем их апорфиновые предшественники. Полученные результаты открывают перспективы по использованию производных, получаемых в СБВ для профилактики и лечения болезни Альцгеймера.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект №19-33-90211-Аспиранты.

Литература:

- [1] Vetrova E.V., Kurbatov S.V., Borisenko S.N., Lekar A.V., Khizrieva S.S., Borisenko N.I., Minkin V.I. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2017. Vol.11. No.8. P. 1255-1259.
- [2] Lekar' A.V., Maksimenko E.V., Borisenko S.N., Khizrieva S.S., Borisenko N.I., Minkin V.I. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2020. Vol.14. No.7. 1153–1157. <https://doi.org/10.1134/S199079312007012X>
- [3] Milian L., Estelles R., Abarca B., Ballesteros R., Sanz M.J., Blázquez M.A. // Chemical and pharmaceutical bulletin. 2004. Vol.52. No.6. P. 696-699.
- [4] Ellman G.L., Courtney K.D., Andres Jr.V., Featherstone R.M. // Biochemical pharmacology. 1961. Vol.7. No.2. P. 88-95.
- [5] Omar S.H., Scott C.J., Hamlin A.S., Obied H.K. // Fitoterapia. 2018. Vol.128. P. 118-129.

Synthesis of phenanthrene alkaloids in subcritical water and study of their antioxidant and anti - acetylcholinesterase activity

Khizrieva S.S.*, Borisenko S.N., Maksimenko E.V., Vetrova E.V., Borisenko N.I.

Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, 344090, Stachki Ave., 194/2, Rostov-on-Don, Russia

[*hizrieva@sfedu.ru](mailto:hizrieva@sfedu.ru)

Techniques for the synthesis of phenanthrene (IIa,b) derivatives from plant aporphines (Ia,b) in subcritical water (SBW) are discussed [1,2]. The resulting model derivatives exhibit antioxidant properties different from the original aporphine substances and are capable of inhibiting acetylcholinesterase activity. It is now believed that several neurodegenerative diseases, such as, for example, Alzheimer's disease, have an inflammatory basis, which may constitute new therapeutic strategies for combating these diseases [3]. One of these strategies is the search for plant metabolites and their derivatives capable of exerting neuroprotective effects by inhibiting AChE or inhibiting oxidative stress. In particular, such a promising group of plant metabolites are aporphine (glaucine, boldine) and phenanthrene alkaloids obtained on their basis (seco-glaucine and seco-boldine).

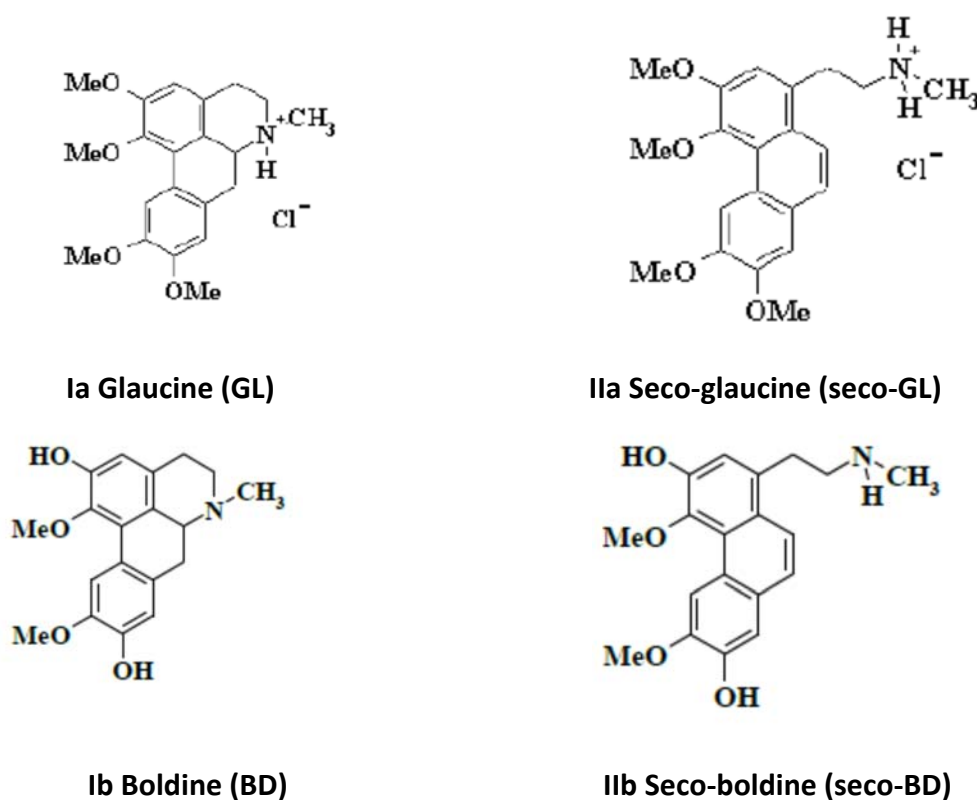


Fig. 1. Structural formulae of model compounds (Ia glaucine (GL), IIa seco-glaucine (seco-GL), Ib boldine (BD) and IIb seco-boldine (seco-BD))

For the first time, model phenanthrene seco-alkaloids (seco-glucine and seco-boldine) obtained in subcritical water (SBW) from plant's aporphine alkaloids were studied as antioxidants and inhibitors of acetylcholinesterase (AChE). Antioxidant activity (*in vitro*) of model aporphine and phenanthrene alkaloids: boldine, seco-boldine, glucine and seco-glucine, (BD, seco-BD, GL and seco-GL) was investigated in the reaction with a stable free radical DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl). *In vivo*, antioxidant activity was determined in a bioluminescent test system using genetically modified *E. coli* strains. In experiments *in vitro* (DPPH-test) and *in vivo* (biotest) phenanthrene alkaloids seco-GL and seco-BD demonstrate a higher antioxidant activity than their aporphine precursors GL and BD.

To study (*in vitro*) the anticholinesterase activity of alkaloids and their phenanthrene seco-isomers, the Ellman method with minor modifications was used [4,5]. The data on the inhibitory activity of the AChE enzyme by aporphine and phenanthrene alkaloids, expressed as IC₅₀ values obtained from the dose-response curves, demonstrate that the inhibitory activity for seco-boldine and seco-glucine is higher than for the initial aporphine alkaloids boldine and glucine, respectively.

Thus, it was shown that the phenanthrene alkaloids obtained in SBW exhibit a higher antioxidant activity and a better inhibiting AChE-activity than their aporphine analogues. The results obtained open prospects for the use of derivatives obtained in SBW for the prevention and treatment of Alzheimer's disease.

Acknowledgement. This work was supported by the Russian Federation for Basic Research (RFBR), grant no. 19-33-90211-Aspiranty.

References:

- [1] E.V. Vetrova, S.V. Kurbatov, S.N. Borisenko, A.V. Lekar, S.S. Khizrieva, N.I. Borisenko, V.I. Minkin, Russ. J. of Phys. Chem. B. 11(8) (2017) 1255.
- [2] A.V. Lekar', E.V. Maksimenko, S.N. Borisenko, S.S. Khizrieva, N.I. Borisenko, V.I. Minkin, Russ. J. Phys. Chem. B. 14(7) (2020) 1153. <https://doi.org/10.1134/S199079312007012X>
- [3] L. Milian, R. Estelles, B. Abarca, R. Ballesteros, M.J. Sanz, M.A. Blázquez, Chem. and pharm. bulletin. 52(6) (2004) 696.
- [4] G.L. Ellman, K.D. Courtney, Jr.V. Andres, R.M. Featherstone, Biochem. pharm. 7(2) (1961) 88.
- [5] S.H. Omar, C.J. Scott, A.S. Hamlin, H.K. Obied, Fitoterapia. 128 (2018) 118.

Метод RESS для создания эластичных композитов на основе однослойных углеродных нанотрубок и термопластичного полиуретана

Новиков И.В.^{1,2}, Воробей А.М.³, Зуев Я.И.³, Красников Д.В.¹, Федоров Ф.С.¹, Гусев С.А.¹, Сафонов А.А.¹, Конев С.Д.¹, Сергеичев И.В.¹, Жуков С.С.⁴, Горшунов Б.П.⁴, Паренаго О.О.³, Насибулин А.Г.^{1,2}

1 – Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

2 – Университет Аальто, Эспоо, Финляндия

3 – Институт общей и неорганической химии РАН им. Курнакова, Москва, Россия

4 – Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

ilya.novikov@skoltech.ru

Композиционные материалы на основе полимерных матриц и углеродных нанотрубок (УНТ) привлекают интерес исследователей на протяжении более двух десятилетий, что вызвано уникальной комбинацией выдающихся механических свойств, высокой проводимости и аспектного отношения УНТ. Подобные предпосылки нашли свое отражение в широком многообразии приложений таких композитов в различных областях, таких как электроника, фильтры, сенсоры, устройства хранения энергии и многие другие [1]. В частности, композиты на основе эластомеров и УНТ могут использоваться в качестве механического сенсора (пьезорезистивного датчика) [2]. Тем не менее, для эффективного применения полимерных композитов с углеродными нанотрубками критически важным является решение проблемы однородности их распределения в матрице, а также деагломерации. Часто для решения этой задачи применяют дополнительную функционализацию поверхности нанотрубок, что ведет, однако, к частичному нарушению их π -электронной структуры и, как следствие, снижению проводимости [3]. Поэтому разработка новых стратегий деагломерации нанотрубок, а также альтернативных методов синтеза композитов с однородно распределенными УНТ в полимере все еще является актуальной задачей.

В настоящем исследовании мы предлагаем использовать метод быстрого расширения сверхкритических суспензий (rapid expansion of supercritical suspensions: RESS) для получения деагломерированных однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и последующего их применения для синтеза эластичных полимерных композитов. В качестве метода синтеза композитов мы используем метод коагуляционного осаждения [4]. Этот подход обеспечивает более равномерное распределение нанотрубок в полимерной матрице относительно, например, широко применяемого механического смешения [5]. В настоящей работе эластомер термопластичный полиуретан (ТПУ) растворялся в диметилсульфоксиде (ДМСО), к раствору подмешивались обработанные методом RESS ОУНТ, которые затем дополнительно диспергировались в полимерном растворе с помощью ультразвукового зонда, после чего суспензия нанотрубок и ТПУ выливалась в емкость с деионизованной водой. Таким образом, нерастворимый в воде ТПУ мгновенно выпадал в осадок, захватывая ОУНТ, в то время как ДМСО растворялся в воде. После этого получаемый осадок

высушивали, криоизмельчали и методом горячего прессования (180 °С) изготавливали образцы необходимой формы. Для оценки эффективности предлагаемого подхода все процедуры были повторены с исходными, не обработанными методом RESS, ОУНТ.

На Рис.1 изображены микрофотографии растровой электронной микроскопии (РЭМ) поверхности сколов композитов, полученных с разной концентрацией ОУНТ, предварительно обработанных методом RESS. Наблюдается однородное распределение ОУНТ вплоть до высоких концентраций.

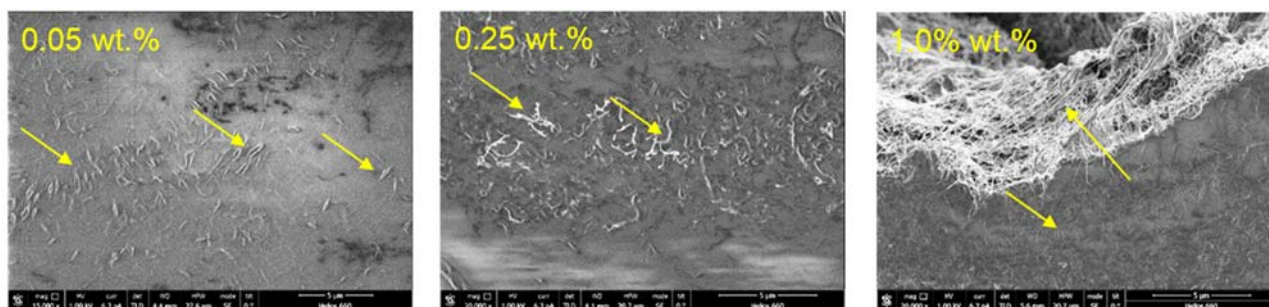


Рис. 1. Микрофотографии РЭМ поверхности скола композитов ОУНТ/ТПУ с разным содержанием RESS-обработанных ОУНТ. Стрелки указывают на пучки ОУНТ.

Полученные материалы были исследованы методами спектроскопии импеданса, РЭМ, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), термогравиметрического анализа (ТГА). Были изучены их механические и пьезорезистивные свойства, а также опробирована их способность к экранировке электромагнитного излучения в диапазоне терагерцовых частот. Выявлены закономерности в зависимости проводимости композитов от концентрации нанотрубок и метода подготовки ОУНТ. Обнаружено характерное для полимерных композитов на основе ОУНТ перколяционное поведение проводимости, причем порог перколяции оказался менее 0.05 % масс.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-06071.

Литература:

- [1] G. Mittal, V. Dhand, K.Y. Rhee, S.J. Park, W.R. Lee, A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 11–25.
- [2] J.F. Christ, N. Aliheidari, A. Ameli, P. Pötschke, 3D printed highly elastic strain sensors of multiwalled carbon nanotube/thermoplastic polyurethane nanocomposites, *Mater. Des.* 131 (2017) 394–401.
- [3] S.W. Kim, T. Kim, Y.S. Kim, H.S. Choi, H.J. Lim, S.J. Yang, C.R. Park, Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers, *Carbon.* 50 (2011) 3–33.
- [4] F. Du, J.E. Fischer, K.I. Winey, Coagulation Method for Preparing Single-Walled Carbon Nanotube / Poly (methyl methacrylate) Composites and Their Modulus, Electrical Conductivity, and Thermal Stability, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 41 (2003) 3333–3338.
- [5] M.A. Kazakova, V.L. Kuznetsov, N. V. Semikolenova, S.I. Moseenkov, D. V. Krasnikov, M.A. Matsko, A. V. Ishchenko, V.A. Zakharov, A.I. Romanenko, O.B. Anikeeva, E.N. Tkachev, V.I. Suslyaev, V.A. Zhuravlev, K. V. Dorozkin, Comparative study of multiwalled carbon nanotube/polyethylene composites produced via different techniques, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 251 (2014) 2437–2443.

Method RESS for fabrication of elastic composites based on single-walled carbon nanotubes and thermoplastic polyurethane

Novikov I.V.^{1,2}, Vorobei A.M.³, Zuev Y.I.³, Krasnikov D.V.¹, Fedorov F.S.¹, Gusev S.A.¹, Safonov A.A.¹, Konev S.D.¹, Sergeichev I.V.¹, Zhukov S.S.⁴, Gorshunov B.P.⁴, Parenago O.O.³, Nasibulin A.G.^{1,2}

1 – Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia

2 – Aalto University, Espoo, Finland

3 – Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, Russia

4 – Moscow Institute of Physics and Technology

Ilya.novikov@skoltech.ru

Composite materials based on polymer matrices and carbon nanotubes (CNTs) have attracted the interest of researchers for more than two decade, due to the promising combination of outstanding mechanical properties, high conductivity, and aspect ratio of CNTs. Such prerequisites have led to a wide variety of applications of such composites in various fields, such as electronics, filters, sensors, energy storage devices, and many others [1]. In particular, composites based on elastomers and CNTs can be used as a mechanical (piezoresistive) sensor [2]. Nevertheless, for the effective utilization of polymer composites with carbon nanotubes, it is crucial to ensure their uniform distribution in the matrix, as well as to prevent CNT agglomeration. To solve this problem, additional functionalization of the nanotube surface is often used, which, however, leads to a partial disruption of their π -electronic structure and, as a consequence, to a decrease in conductivity [3]. Thus, the development of new strategies for deagglomeration of nanotubes, as well as alternative methods for the synthesis of composites with uniformly distributed CNTs in a polymer matrix is still a challenging task.

In this study, we propose to use the rapid expansion of supercritical suspensions (RESS) method to obtain deagglomerated single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) with their subsequent utilization for the synthesis of elastic polymer composites. We use the coagulation precipitation technique as a composite fabrication method [4]. This approach provides a higher degree of nanotube distribution uniformity in the polymer matrix in comparison to, for example, widely used melt mixing [5]. In this work, elastomeric thermoplastic polyurethane (TPU) was dissolved in dimethyl sulfoxide (DMSO), the RESS-treated SWCNTs were added to the solution, which were then further dispersed in a polymer solution using an ultrasonic probe, after which the suspension of nanotubes in TPU solution was poured into the vessel with deionized water. Thus, TPU, insoluble in water, instantly precipitated wrapping SWCNTs, while DMSO was dissolved in water. After that, the resulting sponge deposit was dried, cryo-milled, and samples of the required shape were prepared by hot compression (180 °C). To assess the effectiveness of the proposed approach, all procedures were repeated with pristine SWCNTs not pre-treated by the RESS method.

Fig. 1 shows micrographs of scanning electron microscopy (SEM) of cleavage surface of the composites obtained with different concentrations of SWCNTs, pre-treated by the RESS method. A uniform distribution of SWCNTs is observed until high concentrations.

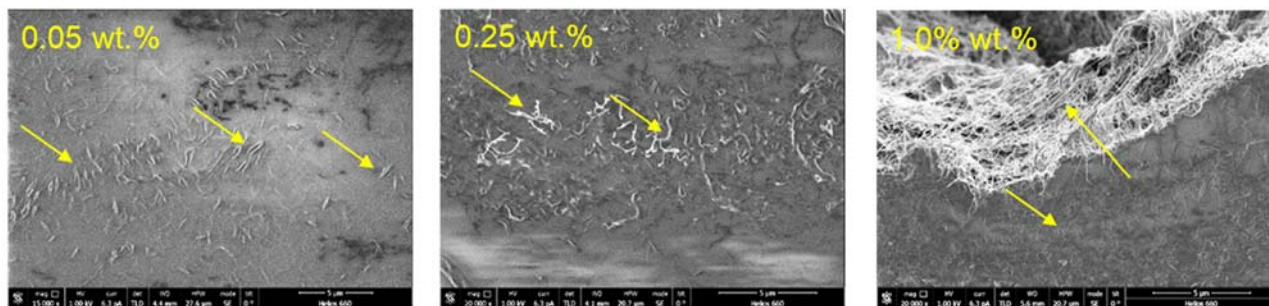


Fig. 1. SEM images of cleavage surface of SWCNT/TPU composites with different content of RESS-treated SWCNTs. Arrows indicate the SWCNT bundles.

The obtained materials have been studied by impedance spectroscopy, SEM, transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TGA). Their mechanical and piezoresistive properties were investigated, electromagnetic interference (EMI) in the terahertz frequency range was tested as well. Characteristic patterns have been revealed in the composite conductivity dependencies on the SWCNT concentration as well as on the additional (RESS) treatment. The typical percolation behaviour of CNT-based polymer composite conductivity has been found, herewith, the percolation threshold has been determined to be lower than 0.05 wt. %.

Acknowledgement. This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, grant 18-29-06071.

References:

- [1] G. Mittal, V. Dhand, K.Y. Rhee, S.J. Park, W.R. Lee, A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 11–25.
- [2] J.F. Christ, N. Aliheidari, A. Ameli, P. Pötschke, 3D printed highly elastic strain sensors of multiwalled carbon nanotube/thermoplastic polyurethane nanocomposites, *Mater. Des.* 131 (2017) 394–401.
- [3] S.W. Kim, T. Kim, Y.S. Kim, H.S. Choi, H.J. Lim, S.J. Yang, C.R. Park, Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers, *Carbon.* 50 (2011) 3–33.
- [4] F. Du, J.E. Fischer, K.I. Winey, Coagulation Method for Preparing Single-Walled Carbon Nanotube / Poly (methyl methacrylate) Composites and Their Modulus, Electrical Conductivity, and Thermal Stability, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 41 (2003) 3333–3338.
- [5] M.A. Kazakova, V.L. Kuznetsov, N. V. Semikolenova, S.I. Moseenkov, D. V. Krasnikov, M.A. Matsko, A. V. Ishchenko, V.A. Zakharov, A.I. Romanenko, O.B. Anikeeva, E.N. Tkachev, V.I. Suslyayev, V.A. Zhuravlev, K. V. Dorozkin, Comparative study of multiwalled carbon nanotube/polyethylene composites produced via different techniques, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 251 (2014) 2437–2443.

Разработка технологии получения аэрогелей на основе совмещения процессов гелеобразования, замены растворителя и сушки в одном аппарате в среде сверхкритического диоксида углерода

Суслова Е.Н., Лебедев А.Е.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

artem.evg.lebedev@gmail.com

Аэрогели представляют собой твердые материалы, которые отличаются низкой плотностью, развитой удельно поверхностью, высокой пористостью и малым размером пор [1]. Процесс их получения может быть разделен на два основных этапа – (1) получение геля, формирование внутренней структуры материала в среде выбранного растворителя и (2) сверхкритическая сушка. Для проведения процесса сушки в качестве сушильного агента используется диоксид углерода в сверхкритическом состоянии, при параметрах процесса он неограниченно смешивается с растворителем, благодаря чему внутри высушиваемого материала не образуется граница раздела фаз и, следовательно, не возникают капиллярные эффекты. То есть при использовании такой сушки сформированная на первой стадии структура остается неизменной, что и позволяет получать материал с особыми свойствами. На первом этапе получения материала могут быть использованы разнообразные растворители, при этом некоторые из них плохо смешиваются со сверхкритическим диоксидом углерода при параметрах процесса. В таких случаях необходимо введение дополнительного этапа получения аэрогеля – замены растворителя. Чаще всего такой этап необходим при получении органических аэрогелей, для которых в качестве растворителя используется вода. Также, в некоторых случаях, замена растворителя необходима и при получении неорганических аэрогелей. Например, это актуально при получении аэрогелей на основе оксида алюминия [2], при получении которых для проведения реакции гидролиза прекурсора используется значительное количество воды. Таким образом, получение аэрогелей некоторых типов сопряжено с реализацией трех различных процессов. Наиболее эффективным с точки зрения технологии является совмещение этих процессов в одном аппарате, так как это снизит капитальные затраты, значительно уменьшит количество загрузок и выгрузок, снизит необходимость в организации транспортировки полупродуктов.

В рамках текущего исследования изучены три этапа получения аэрогелей: гелеобразование, замена растворителя и сверхкритическая сушка – в среде сверхкритического диоксида углерода под давлением. Исследование проведено на примере получения аэрогелей на основе альгината натрия. При изучении процесса гелеобразования под давлением показана зависимость конечных свойств материала от параметров указанного процесса: давление, температура, концентрации исходных компонентов. Показано, что реализация процесса замены растворителя под давлением в среде диоксида углерода позволяет проводить его с меньшими затратами реагентов и с более высокой

скоростью. В ходе исследование осуществляется выбор рабочих линий процесса замены растворителя. На рисунке 1, для примера, представлена рабочая линия процесса замены растворителя воды на изопропиловый спирт в среде диоксида углерода на тройной диаграмме.

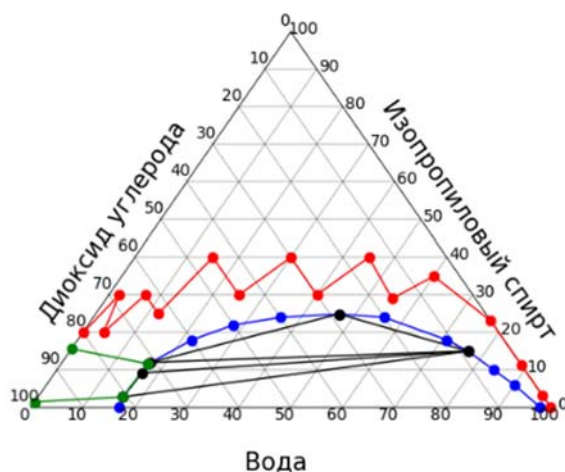


Рис. 1. Рабочая линия процесса замены растворителя под давлением на тройной диаграмме системы «изопропиловый спирт – вода – диоксид углерода»

Разработана программа для расчета рабочих линий процесса замены растворителя под давлением, которая позволяет рассчитывать затраты основных компонентов, выбирать ход рабочих линий. На основании полученных данных проведены экспериментальные исследования совмещения трех этапов получения аэрогелей в одном аппарате. Проведен сравнительный анализ структурных характеристик материалов, полученных с применением предложенного способа. Показано, что полученные таким образом материалы отличаются высокой пористостью более 96%, развитой удельной поверхностью до 600 м²/г и малым размером пор до 40 нм.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России, FSSM-2020-0003.

Литература:

- [1] Aerogels Handbook / ed. Aegerter M.A., Leventis N., Koebel M.M. New York: Springer-Verlag, 2011.
- [2] Меньшутина Н.В., Лебедев А.Е., Худеев И.И. Влияние соотношения «вода-прекурсор» на структурные характеристики аэрогелей оксида алюминия // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2020. Vol. 15, № 1. P. 92–102.

ORY-23

Development of a technology for producing aerogels based on combining the processes of gelation, solvent replacement and drying in one apparatus in an environment of supercritical carbon dioxide

Suslova E.N., Lebedev A.E.
MUCTR, Moscow, Russia
artem.evg.lebedev@gmail.com

Aerogels are solid materials characterized by low density, high specific surface area, high porosity, and small pore size [1]. The process of their producing can be divided into two main stages - (1) gelation, formation of the internal structure of the material in the medium of the selected solvent, and (2) supercritical drying. To carry out the drying process, carbon dioxide in a supercritical state is used as a drying agent, at the process parameters it miscible with the solvent, thus a phase boundary does not form inside the dried material and, therefore, capillary effects do not occur. That is, when such drying is used, the structure formed at the first stage remains unchanged, which makes it possible to obtain a material with unique properties. At the first stage of obtainment a variety of solvents could be used, while some of them are poorly miscible with supercritical carbon dioxide under the process parameters. In such cases, it is necessary to introduce an additional stage for aerogel obtainment – the solvent exchange. Most often, this stage is necessary for organic aerogels, for which water is used as a solvent. Also, in some cases, the replacement of the solvent is necessary for the production of inorganic aerogels. For example, this is important in the preparation of aerogels based on aluminum oxide [2], in the preparation of which a significant amount of water is used to carry out the hydrolysis of the precursor. Thus, the production of certain types of aerogels involves three different processes. The most efficient way is the combination of these processes in one apparatus, as this will reduce capital costs, significantly reduce the number of loads and unloads, and reduce the need to organize the transportation of semi-finished products.

As part of the current study, three stages of aerogel production have been studied: gelation, solvent exchange, and supercritical drying - in an environment of supercritical carbon dioxide under pressure. The study was carried out on the example of obtaining aerogels based on sodium alginate. When studying the process of gelation under pressure, the dependence of the final properties of the material on the parameters of this process is shown: pressure, temperature, concentration of the initial components. It is shown that the implementation of the process of solvent exchange under pressure in a carbon dioxide medium allows it to be carried out with lower costs of reagents and at a higher rate. In the course of the study, the selection of work lines for the solvent exchange process is carried out. Figure 1, for example, shows the work line of exchange water solvent with isopropyl alcohol in a carbon dioxide environment in a ternary diagram.

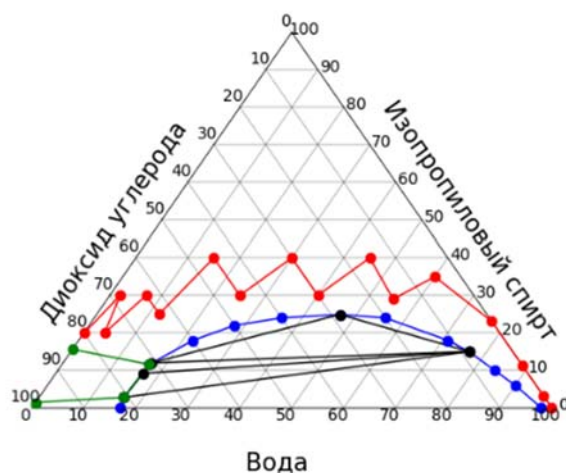


Fig. 1. Work line of the pressurized solvent exchange process on the ternary diagram of the “isopropyl alcohol - water - carbon dioxide” system

A program has been developed for calculating the working lines of the solvent exchange process under pressure, which allows one to calculate the costs of the main components, select the course of the working lines. On the basis of the obtained data, experimental studies of the combination of three stages of obtaining aerogels in one apparatus were carried out. A comparative analysis of the structural characteristics of materials obtained using the proposed method is carried out. It is shown that the materials obtained in this way have a high porosity of more than 96%, a developed specific surface area of up to 600 m²/g, and a small pore size of up to 40 nm.

Acknowledgments: The research was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, FSSM-2020-0003.

References:

- [1] Aerogels Handbook / ed. Aegerter M.A., Leventis N., Koebel M.M. New York: Springer-Verlag, 2011.
- [2] Menshutina N.V., Lebedev A.E., Khudeev I.I. Vliyaniye sootnosheniya «voda-prekursor» na strukturnye harakteristiki aerogelej oksida alyuminiya // Sverhkriticheskie flyuidy: teoriya i praktika. 2020. Vol. 15, № 1. P. 92–102.

Влияние метода приготовления и добавок Ti и Nb на структурные особенности катализаторов на основе смешанных оксидов Ce-Zr и их активность в реакции УКМ

Смаль Е.А.¹, Симонов М.Н.^{1,2}, Беспалко Ю.Н.¹, Валеев К.Р.¹, Федорова В.Е.¹, Кригер Т.А.¹,
Черепанова С.В.¹, Сараев А.А.¹, Ищенко А.В.^{1,2}, Садыков В.А.^{1,2}

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
alageizia@mail.ru*

В последние годы углекислотная конверсия метана (УКМ) привлекает внимание исследователей не только тем, что она позволяет получать синтез-газ с соотношением $H_2/CO = 1$, подходящий для дальнейшего использования в синтезе различных соединений, но и возможностью утилизировать парниковые газы метан и CO_2 . Ni-содержащие катализаторы известны своей высокой активностью в реакции УКМ, однако, они быстро деактивируются из-за образования углерода, который блокирует активные центры на поверхности. Использование оксидов с высокой кислородной подвижностью позволяет повысить стабильность катализаторов за счёт участия кислорода носителя в газификации предшественников кокса. Смешанные оксиды Ce-Zr широко исследуются в литературе в качестве носителей катализаторов, а введение дополнительных катионов может способствовать дальнейшему увеличению кислородной подвижности. Синтез в сверхкритической среде позволяет получать сложные смешанные оксиды в высокодисперсном состоянии и обеспечивает высокую эффективность, особенно в проточном режиме.

В данной работе смешанные оксиды Ce-Zr, в том числе допированные Ti и Nb, были приготовлены с использованием цитратного метода и с помощью синтеза в сверхкритическом изопропанол в проточной установке. 5 вес% Ni наносили пропиткой по влагоёмкости. Все образцы прокаливали при $700^\circ C$ на воздухе в течение двух часов. Структурные и морфологические особенности полученных оксидов и Ni-содержащих катализаторов на их основе были изучены комплексом физико-химических методов.

По данным РФА и КР спектроскопии, все образцы представляют собой смешанный Ce-Zr оксид с кубической фазой флюорита. Синтез в сверхкритической среде позволил получить однофазные образцы, тогда как в оксидах, приготовленных по цитратному методу, наблюдались небольшие количества примесной фазы ZrO_2 . Интересной особенностью стало увеличение параметра решётки фазы флюорита при введении допирующих катионов. Хотя естественно было ожидать уменьшения параметра, поскольку ионные радиусы Ti и Nb меньше, чем у Ce и Zr. Было показано (рис. 1), что рост параметра связан с увеличением количества кислородных вакансий и содержания Ce^{3+} [1].

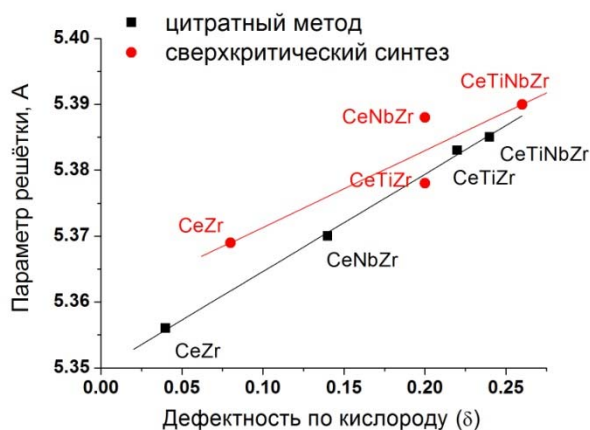


Рис. 1. Зависимость параметра решётки от дефектности по кислороду

Состояния катионов и относительные концентрации элементов на поверхности катализаторов были изучены с помощью метода РФЭС после предварительного восстановления в водороде. Поверхность образцов, приготовленных в сверхкритической среде, была обогащена церием по сравнению с приготовленными по цитратному методу. Отношение $[Ni^{2+}]/[Ni]$ для всех образцов довольно близкое, но общее количество никеля на поверхности зависит как от метода приготовления, так и от состава носителя.

С помощью темнопольной микроскопии с EDX анализом было показано, что для образцов, приготовленных в сверхкритическом спирте, наблюдается слоистая структура, состоящая из двух фаз, которые отличаются содержанием церия.

Катализаторы 5%Ni/Ce(NbTi)ZrO были испытаны в углекислотной конверсии метана в смеси 15% CH₄ + 15%CO₂ + N₂ при температурах 600-750°C и времени контакта 10 мс. Не наблюдается однозначной корреляции между активностью и составом носителя. Среди образцов, приготовленных по цитратному методу, самым активным оказался катализатор 5%Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, который обеспечивал конверсию метана 48%. В серии, приготовленной в сверхкритическом изопропанол, наибольшую активность показал состав, допированный Ti и Nb - 5%Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Zr_{0.15}O₂, для него конверсия метана достигала 51%. Вероятно, высокая активность этих образцов связана с состоянием никеля на поверхности. По данным РФЭС, для обоих катализаторов наблюдается минимальное содержание никеля на поверхности, что может свидетельствовать о его высокой дисперсности.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 18–73–10167.

Литература:

[1] M. Simonov et al. // *Nanomaterials* 2020, 10, 1281.

Influence of the preparation method and Ti and Nb addition on the structural features of catalysts based on Ce-Zr mixed oxides and their activity in the DRM reaction

Smal E.A.¹, Simonov M.N.^{1,2}, Bepalko Y.N.¹, Valeev K.R.¹, Fedorova V.E.¹, Krieger T.A.¹, Cherepanova S.V.¹, Saraev A.A.¹, Ishchenko A.V.^{1,2}, Sadykov V.A.^{1,2}

1 – *Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia*

2 – *Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia*

alageizia@mail.ru

In recent years, dry reforming of methane (DRM) is of researchers interest because it not only produces an industrially important synthesis gas with a $H_2/CO = 1$ ratio which is a resource for the manufacture of various products, but also utilizes greenhouse gases methane and CO_2 . Ni-containing catalysts are known for their high activity in the DRM reaction, however, they are quickly deactivated due to carbon formation, which blocks the surface active sites. The use of oxides with high oxygen mobility allows improving catalysts stability due to participation of support oxygen in the gasification of coke precursors. Mixed Ce-Zr oxides are widely investigated as catalyst supports and introduction of doping cations may lead to increased oxygen mobility. Synthesis in supercritical fluids is useful to prepare complex mixed oxides in a highly dispersed state and provides high efficiency, especially in continuous mode.

In this work mixed Ce-Zr oxides, also doped by Ti and Nb, have been prepared by citrate route and by solvothermal method using supercritical isopropanol in a flow-type reactor. 5 wt% Ni was supported by incipient wetness impregnation. All samples were calcined at 700°C in air for two hours. The structural and morphological features of the obtained oxides and Ni-containing catalysts were studied using a complex of physicochemical methods.

According to XRD and Raman spectroscopy, all samples are comprised of cubic fluorite phase of ceria-zirconia solid solution. Synthesis in supercritical fluids allows obtaining single-phased samples, while small amounts of the ZrO_2 impurity phase were observed in oxides prepared by citrate route. It is interesting, that lattice parameter is increased after the introduction of doping cations. Although decrease of parameter should be expected since the ionic radii of Ti and Nb are smaller than those of Ce and Zr. It was shown (Fig. 1) that increased parameter is associated with increased number of oxygen vacancies and the content of Ce^{3+} [1].

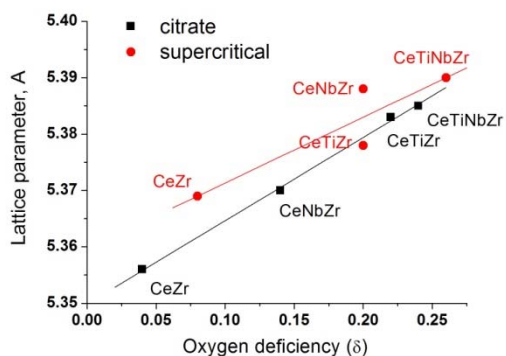


Fig. 1. Dependence of the lattice parameter on the oxygen deficiency

The chemical states and relative concentrations of elements in the (sub)surface layers of catalysts were studied by XPS after preliminary reduction by hydrogen. The surface of samples prepared in supercritical fluids was enriched by cerium compared with those prepared by citrate route. The $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Ni}]$ ratio is quite close for all samples, but the total amount of nickel on the surface depends on both preparation method and support composition.

Dark-field microscopy with EDX analysis showed that samples prepared in supercritical alcohol have layered structure consisted of two phases with different cerium content.

5%Ni/Ce(NbTi)ZrO catalysts have been tested in the dry reforming of methane in a mixture of 15%CH₄ + 15% CO₂ + N₂ at 600-750°C and contact time 10 ms. No obvious correlation between catalytic activity and support composition is observed. Among the samples prepared by citrate route, the most active catalyst was 5%Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, which provided methane conversion of 48%. In a series prepared in supercritical isopropanol, the highest activity was shown by the composition doped with Ti and Nb - 5%Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Zr_{0.15}O₂, for which methane conversion reached 51%. The high activity of these samples is probably associated with the nickel state on the surface. According to XPS data, the lowest nickel content is observed for both catalysts, which may suggest its high dispersion.

Acknowledgement. This work was supported by the Russian Science Foundation, grant 18–73–10167.

References:

[1] M. Simonov et al. // *Nanomaterials* 2020, 10, 1281.

Сверхкритическое водное окисление – метод ликвидации последствий проливов ракетного топлива на почву

Попов М.С.¹, Ивахнов А.Д.¹, Ульяновский Н.В.¹, Косяков Д.С.¹

*1 – Сёверный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова
markiz.popov@yandex.ru*

Попадание высокотоксичного ракетного топлива на основе 1,1-диметилгидразина в почвы на стартовых площадках космодромов, в районах падения отработанных ступеней ракет, а также при аварийных пусках является важной экологической проблемой. В настоящее время для ее решения используются методы детоксикации почв, основанные на обработке окислительными реагентами, в первую очередь, раствором пероксида водорода с добавлением катализаторов. Их применение позволяет эффективно уничтожать 1,1-диметилгидразин, однако приводит к образованию большого количества не менее токсичных продуктов трансформации алкилгидразинов, в числе которых канцерогенный *N*-нитрозодиметиламин. Существенное повышение эффективности детоксикации почв возможно за счет использования наиболее жестких условий обработки и, прежде всего, сверхкритического водного окисления.

Нами предложен способ ликвидации загрязнения ракетным топливом песчаных почв, характерных для зоны действия космодрома Байконур, основанный на обработке почвы кислородом в среде сверхкритической воды в условиях, оптимизированных ранее для водных растворов 1,1-диметилгидразина: плотность флюида – 0,25 г/мл, температура 500°C, продолжительность обработки – 2 ч, начальное давление кислорода – 20 атм. В качестве объектов исследования использовались модельные образцы почвы, загрязненной ракетным топливом, в том числе с проведенной предварительно обработкой окислительными реагентами.

Полученные результаты по мониторингу содержания 1,1-диметилгидразина и 29 важнейших продуктов трансформации в почве и водном растворе после обработки показали, что применение данного метода детоксикации позволяет полностью уничтожить ракетное топливо и уменьшить суммарное количество токсичных азотсодержащих продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в почве по сравнению с традиционными технологиями реагентной детоксикации в 40-100 раз. Способ успешно апробирован на реальном образце почвы, отобранной в месте аварийного падения ракеты-носителя «Протон» вблизи космодрома Байконур в 2013 г.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-29-06018-мк., грант Президента МК-1866.2020

Современные подходы к извлечению биологически активных веществ из корней и корневищ клопогона вонючего

Захарченко А.В., Базарнова Н.Г.

ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», Барнаул, Россия

sasha.s1994@mail.ru

На сегодняшний день актуальным остается вопрос о поиске эффективных способов извлечения биологически активных веществ, используемых для создания лекарственных препаратов, а также возможности более полного использования растительного сырья.

Клопогон вонючий – многолетнее травянистое растение семейства лютиковых, представляет интерес для промышленной фармации. Химический состав растения очень разнообразен. В корнях и корневищах клопогона вонючего содержатся тритерпеновые сапонины, флавоноиды (кемпферол, кверцетин, рутин), витамины С, Р, карбоновые кислоты – салициловая, олеановая, урсоловая, изоферуловая. Урсоловая и олеановая кислоты в комплексе с тритерпеновыми сапонинами обладают атеросклеротическими и антигормональными свойствами [1-3]. Также в составе клопогона вонючего обнаружены дубильные вещества (танин) и фитостерины [1-4]. Цимицифугин, клопогенин и рацемозин – основные алкалоиды, входящие в состав растения и обуславливающие выраженную противоопухолевую, противовирусную и противогрибковую активность. Наличие алкалоидов позволяет отнести это растение к ядовитым видам.

Несмотря на это, вытяжки экстрактивных веществ из него широко применяются в народной медицине как противоядие от укусов змей, общеукрепляющее, болеутоляющее и противохорадочное средство. Кроме того, настойки клопогона вонючего рекомендуют принимать для усиления родовой деятельности [1-4]. Клопогон вонючий входит в состав запатентованного сбора, применяемого как средство для лечения миомы матки [5].

Извлечение биологически активных веществ из корней и корневищ клопогона вонючего с применением прогрессивных высокотехнологичных методов – сверхкритической флюидной - и субкритической экстракций с последующей обработкой шрота 70%-ым этиловым спиртом позволяет увеличить выход биологически активных компонентов.

Таблица 1. Выход экстрактивных веществ из корней и корневищ клопогона вонючего в зависимости от способа извлечения

Наименование сырья	Выход экстрактивных веществ, %			
	экстрагирование на установке УСФЭ-5/2*	70%-ая водно-спиртовая экстракция шрота после CO ₂ -экстракции**	экстрагирование в субкритических условиях***	70%-ая водно-спиртовая экстракция**
Клопogон вонючий (<i>Cimicifuga foetida</i> L.)	0,32	14,40	0,25	4,8

Примечание:

*Условия экстрагирования на установке УСФЭ-5/2: давление (P) – 350 бар, температура (T) – 60°C, продолжительность (t) – 180 мин.

**Условия экстрагирования 70%-ой водно-спиртовой смесью: соотношение сырье-растворитель – 1:10; продолжительность (t) – 180 мин.

***Условия экстрагирования в субкритических условиях: соотношение сырье-растворитель – 1:10; продолжительность (t) – 180 мин.

Выход суммы экстрактивных веществ, извлечённых только традиционной водно-спиртовой экстракцией значительно ниже, чем сумма биологически активных веществ, извлеченных сочетанием сверхкритической флюидной и водно-спиртовой экстракциями.

Выходы экстрактивных веществ, извлеченных 70%-ным водным спиртом традиционным способом составляет 4,8%, а в субкритических условиях только 0,25%, т.е. довольно невысокие. Выход веществ из корней и корневищ, растворимых в сверхкритическом диоксиде углерода, составляет всего лишь 0,32%.

Однако, нами найдено, что выход экстрактивных веществ в результате обработки традиционным способом 70%-ным водным спиртом образца, из которого предварительно было извлечено 0,32% экстрактивных веществ под воздействием сверхкритического диоксида углерода, составил 14,40%. По сравнению с традиционной, водно-спиртовой экстракцией, выход увеличился в три раза. Таким образом, очевидно, что обработка сверхкритическим диоксидом углерода активизирует растительную матрицу, и ее можно использовать в качестве стадии предобработки растительного сырья для повышения выхода экстрактивных веществ.

Сочетание традиционных методов со сверхкритической флюидной экстракцией позволяет извлекать биологически активные вещества различной природы и может быть использовано для их комплексной переработки.

Список литературы

1. The chemical, pharmacological and clinical studies of the genus *Cimicifuga*. *World Phytomedicines*. 16(2), 55-58.

2. Lin, Y.P., Qiu, M.H., Li, Z.R., 2002. Studies on the chemical constituents and biologic activities of *Cimicifuga*. Nat. Prod. Res. Dev. 14(6), 58-68.
3. Yaqing Guo, Tong Yin, Xiaoming Wang, Fan Zhang, Guixiang Pan, Hong Lv, Xianrui Wang, John Owoicho Orgah, Yan Zhu and Honghua Wu, Traditional uses, phytochemistry, pharmacology and toxicology of the genus *Cimicifuga*: A review, Journal of Ethnopharmacology, 2016
4. Захарченко А.В., Базарнова Н.Г. и др. Исследование компонентного состава CO₂ – экстрактов клопогона вонючего *Cimicifuga foetida* L.) методом хромато-масс-спектрометрии. В кн.: Материалы международной научно-практической онлайн конференции «Увалиевские чтения-2020» «Актуальные вопросы развития науки и образования», Усть-каменогорск, 26 ноября 2020. С. 31–35.
5. Патент РФ № RUS 2414922, 28.12.2009

Микронизация лидокаина методом RESS из суб- и сверхкритического диоксида углерода

Кузьмиков М.С.^{1,2}, Дышин А.А.¹, Киселев М.Г.¹

1 – Институт химии растворов Российской академии наук, г. Иваново, Россия

2 – Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия

kms@isc-ras.ru

В последние годы с развитием новых технологий получения нано- и микрочастиц, все больше внимания привлекают методы микронизации веществ, основанные на использовании сверхкритических флюидов. Согласно исследованиям, микронизация частиц различных фармпрепаратов приводит к заметному увеличению скорости растворения и, как следствие, к улучшению биодоступности.

Метод быстрого расширения сверхкритического раствора (RESS) является одним из наиболее эффективных и распространенных способов микронизации фармпрепаратов растворимых в сверхкритических флюидах. При реализации метода RESS происходит адиабатическое расширение раствора, находящегося в сверхкритическом состоянии, через сопло малого диаметра. При падении давления, растворяющая способность флюида уменьшается, вследствие чего происходит нуклеация и формирование твердого дисперсного порошка.

Лидокаин – лекарственное средство, популярный и широко применяемый на практике местный анестетик и сердечный депрессант, используемый в качестве антиаритмического средства.

Целью работы является разработка методики получения микронизированных образцов лидокаина из раствора в сверхкритическом диоксиде углерода методом быстрого расширения сверхкритического раствора, и установление зависимости температуры, давления диоксида углерода, геометрии канала расширения на распределение по размерам и средний диаметр полученных микрочастиц.

В данной работе была проведена микронизация коммерчески доступного лидокаина (2-(диэтиламино)-N-(2,6-диметилфенил) ацетамид, $C_{14}H_{22}N_2O$) из раствора в диоксиде углерода при давлениях от 100 до 250 бар и температурах 25°C, 50°C и 70°C. Было проанализировано влияние давления, температуры и диаметра сопла на размеры и распределение по размерам полученных частиц.

Результаты исследований представлены в докладе.

Работа выполнена на УНУ «Флюид-Спектр» (ИХР РАН) в рамках государственного задания (регистрационный номер 01201260481)

ORY-27

Lidocaine micronization by the RESS method from sub- and supercritical carbon dioxide

Kuzmikov M.S.^{1,2}, Dyshin A.A.¹, Kiselev M.G.¹

1 – Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia

2– Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, Russia

kms@isc-ras.ru

In recent years, with the development of new technologies for the production of nano- and microparticles, more and more attention is paid to the methods of micronization of substances based on the use of supercritical fluids. According to studies, micronization of particles of various pharmaceuticals leads to a noticeable increase in the rate of dissolution and, as a result, to an improvement in bioavailability.

Rapid Expansion of Supercritical Solution (RESS) method is one of the most effective and widespread methods of micronizing pharmaceuticals which are soluble in supercritical fluids. In the implementation of the RESS method, adiabatic expansion of a solution in a supercritical state occurs through a small-diameter nozzle. With a drop in pressure, the solubility of the fluid decreases and as consequence the nucleation and the formation of a solid dispersed powder occurs.

Lidocaine is a popular and widely used local anesthetic and cardiac depressant drug used as an antiarrhythmic agent.

The aim of this work is developing a technique for obtaining micronized samples of lidocaine from a solution in supercritical carbon dioxide by the RESS method.

In this work, commercially available lidocaine (2- (diethylamino) -N- (2,6-dimethylphenyl) acetamide, C₁₄H₂₂N₂O) is micronized from a solution in carbon dioxide at pressures from 100 to 250 bar and temperatures of 25°C, 50°C and 70°C. The influence of pressure, temperature and nozzle diameter on the size and size distribution of the resulting particles was analyzed.

The results of the research are presented in the report.

The experimental data were obtained using the molecular fluid spectroscopy facility of G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, RAS (unique scientific equipment no. 503933) as part of a state assignment (registration number 01201260481)

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

СТ-1

Растворимость иода в суб- и сверхкритическом диоксиде углерода, насыщенном водой

Ивахнов А.Д., Скребец Т.Э.

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

ivahnov-tema@yandex.ru

Несмотря на малые объёмы получения иода (мировое производство примерно 10000 т/год), он имеет особое значение для народного хозяйства [1]. Для создания эффективной технологии экстракционного выделения иода с применением в качестве экстрагента диоксида углерода необходимо обладать данными о растворимости иода в СК CO₂ и её зависимости от параметров состояния экстрагента. Особенную роль имеют данные о растворимости иода в СК CO₂, насыщенном водой, так как в условиях экстракции из водной среды диоксид углерода насыщается водой. В литературе приводятся отрывочные данные о растворимости иода в сверхкритических флюидах [2-5], в то время как растворимость иода в обводнённом Суб- и СК CO₂ не изучена.

Растворимость иода определена динамическим методом с использованием аналитической экстракционной установки MV-10ASFE (Waters, США). Количество иода определяли иодометрически, количество CO₂ исходя из условий работы насоса. Насыщение диоксида углерода водой осуществляли в сосуде, помещённом перед экстракционной ячейкой с кристаллическим иодом. Общая относительная погрешность определения растворимости иода в диоксиде углерода составила 4,3%.

Таблица. Растворимость иода в диоксиде углерода, $\gamma^* 10^3$

Давление, атм.	Температура, °C						
	20	30	40	50	60	70	80
60	21,72	5,07	4,75	47,69	5,74	5,69	5,97
80	23,54	25,55	10,44	9,58	9,60	9,57	9,17
100	24,55	29,50	30,06	22,06	19,43	18,98	19,11
150	26,12	32,58	40,69	50,40	55,68	56,72	56,43
200	27,29	34,86	43,99	63,13	78,32	89,94	97,73
250	28,04	37,79	47,47	80,52	109,51	134,35	154,47
300	32,72	47,49	74,70	112,78	147,44	177,74	204,21
350	48,90	91,81	131,64	168,30	201,84	231,80	258,17

Измерению растворимости иода в обводнённом диоксиде углерода предшествовало установление критических параметров проведения экстракции (скорости подачи CO₂, степень заполнения экстракционной ячейки).

Из представленных в таблице данных следует, что растворимость иода в диоксиде углерода насыщенном водой при увеличении температуры и давления возрастает. Мольная доля иода, без учёта воды в системе) (Y) в насыщенном растворе при 20 °С и 60 - 350 атм достигала 0,02 – 0,05, что соответствует массовой концентрации 5,8 – 14,6%, что в 400 - 900 превышает растворимость иода в воде при данной температуре [5] и в 140 – 240 раз растворимость иода в «сухом» жидком и субкритическом диоксиде углерода [4]. Таким образом, очевидна возможность экстракционного выделения иода из природных вод экстракцией жидким диоксидом углерода. Растворимость иода при 350 атм и 70 – 80 °С достигает 0,23-0,26 моль/моль, что делает возможным очистку иод-пасты от минеральных примесей.

С увеличением давления градиент растворимости иода по температуре значительно увеличивается, причём изобары выравниваются. При давлении 350 атм изобара растворимости иода представляет собой прямую ($R^2 = 1$).

Исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП НО "Арктика" Северного (Арктического) федерального университета.

Благодарности: Исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП НО "Арктика" Северного (Арктического) федерального университета при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-44-292002 р_мк).

Литература:

- [1]. Ксензенко В.И., Стасневич Д.С. Химия и технология брома, иода и их соединений. – М.: «Химия». 1995. – 432 с.
- [2]. Fernandez, D., Fernandez-Prini, R. Solubility of solid iodine in nearcritical fluid xenon. Journal Chemistry Thermodynamics. 1992. V. 24, P. 377-386.
- [3]. Fang, R-B., Zhang, S-H., Zhang, W-H. // Chemical journal of Chinese universities. 1997. V.18. P. 869-872.
- [4]. Ивахнов А.Д., Скребец Т.Э. // Материалы X Научно-практической конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». – Ростов-на-Дону, 2019, 450 с.
- [5]. Ивахнов А.Д., Скребец Т.Э. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика, № 2, 2019, с.67.

P-1

SOLUBILITY OF IODINE IN SUB- AND SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE SATURATED WITH WATER

Ivakhnov A.D., Skrebets T.E.

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia
ivahnov-tema@yandex.ru

Despite the small volumes of iodine production (world production of about 10,000 tons/year), it is of special importance for the national economy [1]. To create an effective technology for extracting iodine using carbon dioxide as an extractant, it is necessary to have data on the solubility of iodine in SC SO₂ and its dependence on the extractant state parameters. Data on the solubility of iodine in SK SO₂ saturated with water have a special role, since under conditions of extraction from an aqueous medium, carbon dioxide is saturated with water. The literature provides fragmentary data on the solubility of iodine in supercritical fluids [2-5], while the solubility of iodine in water saturated sub- and SC SO₂ has not been studied.

Iodine solubility was determined dynamically using the analytical extraction plant MV-10ASFE (Waters, USA). The quantity of iodine was determined iodometrically, CO₂ amount was calculated on the operating conditions of the pump. Saturation of carbon dioxide with water was carried out in a vessel with crystalline iodine placed before the extraction cell. The total relative error in determining the solubility of iodine in carbon dioxide was 4.3%.

Measurement of iodine solubility in carbon dioxide was preceded by the establishment of critical extraction parameters (CO₂ feed rate, extraction cell filling rate).

*Solubility of iodine in carbon dioxide, $Y * 10^3$*

Pressure, at	Temperature, °C						
	20	30	40	50	60	70	80
60	21,72	5,07	4,75	47,69	5,74	5,69	5,97
80	23,54	25,55	10,44	9,58	9,60	9,57	9,17
100	24,55	29,50	30,06	22,06	19,43	18,98	19,11
150	26,12	32,58	40,69	50,40	55,68	56,72	56,43
200	27,29	34,86	43,99	63,13	78,32	89,94	97,73
250	28,04	37,79	47,47	80,52	109,51	134,35	154,47
300	32,72	47,49	74,70	112,78	147,44	177,74	204,21
350	0,214	0,415	0,616	0,817	1,019	1,220	1,420

From the data presented in the table, it follows that the solubility of water saturated iodine increases with increasing temperature and pressure. The mole fraction of iodine (Y) in a saturated solution at 20 °C and 60-350 at reached 0,02-0,05, that corresponds to a mass concentration of 5,8-14,6%, that in 400-900 times exceeds the solubility of iodine in water at this temperature [5] and in 140 – 240 times more than iodine solubility in “dry” liquid and supercritical carbon dioxide [4]. Thus, it is obvious that iodine can be extracted from natural waters by extraction with liquid carbon dioxide. The solubility of iodine at 350 at and 70-80 °C reaches 0,23-0,26 mol/mol, which makes it possible to purify iodine paste from mineral impurities.

With increase in pressure, the iodine solubility gradient by temperature significantly increases, and the isobars align. At 350 at isobar of the solubility of iodine is straight ($R^2 = 1$).

Acknowledgement. The study was carried out using the equipment of the Core Facility Center “Arktika” NARFU with the support of the Russian Foundation for Basic Research (grant No. 18-44-292002 r_mk)..

References:

- [1] Ksenzenko V.I., D.S. Stasnnevich. Chemistry and technology of bromine, iodine and their compounds. - M.: "Chemistry." 1995. – 432 pages.
- [2] Fernandez, D., Fernandez-Prini, R. // Journal Chemistry Thermodynamics. 1992. V. 24, P. 377-386.
- [3] Fang, R-B., Zhang, S-H., Zhang, W-H. //Chemical journal of Chinese universities. 1997. V.18. P. 869-872.
- [4] Ivakhnov A.D., Skrebets T.E. //Proceedings of "Supercritical fluids: fundamental foundations, technologies, innovations." - Rostov-on-Don, 2019, 450 s.
- [5] Ivakhnov A.D. , Skrebets T.E. // Supercritical Fluids: Theory and Practice, No. 2, 2019, p. 67.

СТ-2

Получение полифенольных соединений из плодового тела трутового гриба *Fomes fomentarius* методами суб- и сверхкритической флюидной экстракции

Бровко О.С.¹, Ивахнов А.Д.^{1,2}, Бойцова Т.А.¹, Жильцов Д.В.¹, Пустынная М.А.¹

1 – Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики
РАН им. академика Н.П. Лаврова, Архангельск, Россия

2 – Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
Архангельск, Россия

E-mail: dnorton.usa@gmail.com

Известно, что фенольные соединения (ФС) – одни из наиболее распространенных и многочисленных классов биологически активных веществ (БАВ). Полифенолы оказывают на организм человека противовоспалительное, антигистаминное, антиоксидантное, противоотечное и противораковое действие, стабилизируют клеточные мембраны, тормозят процессы старения, положительно влияют на функцию сердечно-сосудистой системы [1]. ФС, как природные антиоксиданты, играют значительную роль в биохимических и физиологических процессах в плазме, крови, тканях человека. Недостаток антиоксидантов в организме приводит к возникновению окислительного стресса, спровоцированного действием свободных радикалов, которые частично или полностью разрушают липиды, протеины, вызывают мутацию клеток и генов [2].

Как показано в литературных источниках [3], высшие базидиальные дереворазрушающие грибы содержат полифенолы в клеточной стенке в виде пигмента меланина, а некоторые виды - лигнин. Так трутовый гриб вида *F. fomentarius* отличается высоким содержанием ФС, следовательно, является перспективным источником экстрактов полифенолов. Выделение ФС из различных растительных объектов проводят традиционными методами экстракции (мацерация, настаивание, перколяция и т.д.) [4]. Исследований по применению суб- и сверхкритической флюидной экстракции с целью получения экстрактов ФС из данного вида гриба ранее не проводилось.

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.

Для проведения экстракции суб- и сверхкритическим этанолом навеску сырья (~1 г) помещали в автоклав объёмом 10 мл (Waters, USA), закачивали этиловый спирт и разогревали термостат до требуемой температуры. Продолжительность нагрева не превышала 20 минут. После установления требуемой температуры (180 или 250 °C) проводили процесс экстракции при скорости потока этанола 0,5 мл/мин, давлениях 100 или 250 атм. и продолжительности процесса 30, 60, 90, 120 и 150 минут.

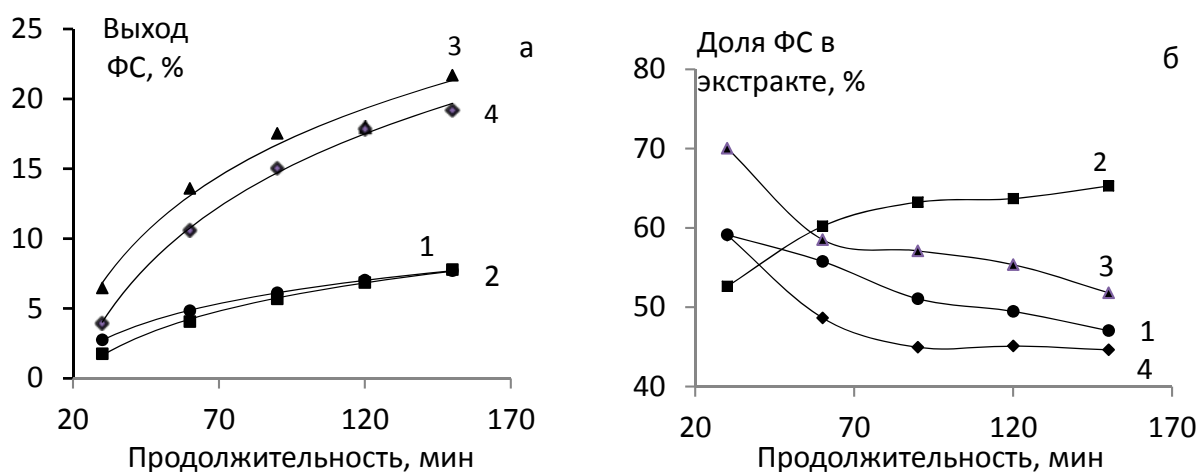
Содержание ФС в полученных экстрактах оценивали с использованием метода Пирла-Бенсона [5, 6]. Для построения калибровочного графика использовали природный полифенол – танин (Sigma - Aldrich, США).

Влияние условий экстракции плодового тела гриба суб- и сверхкритическим этанолом на выход фенольных соединений представлено на рисунке.

Серию экспериментов проводили при температуре 180 °С и давлении в 100 и 250 атм., что соответствуют экстракции субкритическим этанолом, а при условии 250 °С и 100 или 250 атм. – сверхкритическим. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что сверхкритический этанол, в сравнении с субкритическим, более эффективно извлекает ФС.

Увеличение продолжительности экстракции во всех случаях положительно сказывается на выходе ФС. Однако, при увеличении давления (от 100 до 250 атм) как в суб- так и в сверхкритических условиях заметного влияние на выход ФС не наблюдалось.

Увеличение температуры (со 180 до 250 °С) при переходе от субкритической к сверхкритической экстракции интенсифицирует процесс извлечения фенольных соединений: выход ФС возрастает от 7,7 – 7,8 до 20,8 – 21,7 %.



1 – 180 °С/100 атм., 2 – 180 °С/250 атм., 3 – 250 °С/100 атм., 4 – 250 °С/250 атм.

Рис. Выход ФС (а) и зависимость доли ФС в экстракте (б) от продолжительности суб- и сверхкритической экстракции биомассы плодового тела *F. fomentarius*

На рисунке б представлены зависимости содержания ФС в экстракте при различной продолжительности экстракции. С увеличением продолжительности наблюдается снижение доли ФС среди твёрдых веществ в экстракте, что, вероятно, связано как с их возможной деградацией, так и с переходом в экстракт соединений другой природы. Исключением является аномальная зависимость, полученная во второй экстракционной серии при 180 °С и 250 атм. Таким образом, суб- и сверхкритическая экстракция этанолом является эффективным методом извлечения ФС из биомассы плодового тела *F. fomentarius*.

В ходе исследований по антирадикальной активности (АРА) полученных экстрактов ФС было установлено, что увеличение продолжительности сверхкритической экстракции приводит к возрастанию АРА экстракта в 4,4 раза (от 81,7 до 347,6 мкмоль тролокса-экв/г),

причём давление (100 и 250 атм.) практически не оказывает влияния на величину антиоксидантной активности экстракта.

Литература:

- [1] Andersen O.M., Markham K.R. Flavonoids, chemistry, biochemistry and applications. CRC Press, 2005. 1197 p.
- [2] Packer L., Sies H. Oxidative stress and inflammatory mechanisms in obesity, diabetes, and the methabolic syndrome. New York: CRC Press, 2008. 344 p.
- [3] Степанова Н.Т., Мухин В.А. Основы экологии дереворазрушающих грибов. М.: Изд-во Наука, 1979.
- [4] Бровко О.С., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А., Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Вальчук Н.А. // Фундаментальные исследования. 2015. № 11 (часть 4). С. 659-663.
- [5] ПНД Ф 14.1:2.216-06. М.: Изд-во ФГУ «ФЦАО», 2006. 9 с.
- [6] Бровко О.С., Орлов А.С., Зубов И.Н., Парфенова Л.Н. // Вода: химия и экология. 2016. № 1. С. 62.

Obtaining polyphenolic compounds from the fruiting body of the tinder fungus *Fomes fomentarius* by sub- and supercritical fluid extraction

Brovko O.S.¹, Ivakhnov A.D.^{1,2}, Boitsova T.A.¹, Zhiltsov D.V.¹, Pustynnaya M.A.¹

1 – Federal Center for Integrated Arctic Research, Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk, Russia

2 – Lomonosov Northern Arctic Federal University, Arkhangelsk, Russia

E-mail: dnorton.usa@gmail.com

It is known that phenolic compounds (PS) are one of the most widespread and numerous classes of biologically active substances (BAS). Polyphenols have anti-inflammatory, antihistamine, antioxidant, anti-edema and anti-cancer effects on the human body, stabilize cell membranes, inhibit aging processes, and have a positive effect on the function of the cardiovascular system [1]. PS, as natural antioxidants, play a significant role in biochemical and physiological processes in plasma, blood, human tissues. Lack of antioxidants in the body leads to oxidative stress provoked by the action of free radicals, which partially or completely destroy lipids, proteins, cause cell and gene mutation [2].

As shown in literary sources [3], higher basidiomycete wood-destroying fungi contain polyphenols in the cell wall in the form of melanin pigment, and some species contain lignin. Thus, the tinder fungus of the species *F. fomentarius* is distinguished by a high content of PS, therefore, it is a promising source of polyphenol extracts. Isolation of PS from various plant objects is carried out by traditional extraction methods (maceration, infusion, percolation, etc.) [4]. Studies on the use of subcritical and supercritical fluid extraction to obtain PS extracts from this type of fungus have not been conducted before.

The object of the study was a wood-destroying fungus of the species *F. fomentarius* (L.) Fr., selected from birch wood in a mixed forest on the territory of the Kholmogorsk district of the Arkhangelsk region.

To carry out the extraction with sub- and supercritical ethanol, a sample of raw material (~ 1 g) was placed into a 10 ml autoclave (Waters, USA), ethyl alcohol was pumped in, and the thermostat was heated to the required temperature. The heating duration did not exceed 20 minutes. After establishing the required temperature (180 or 250 °C), the extraction process was carried out at an ethanol flow rate of 0,5 ml/min, pressures of 100 or 250 atm. and the duration of the process is 30, 60, 90, 120 and 150 minutes.

The PS content in the obtained extracts was assessed using the Pearl-Benson method [5, 6]. Natural polyphenol tannin (Sigma - Aldrich, USA) was used to construct the calibration graph.

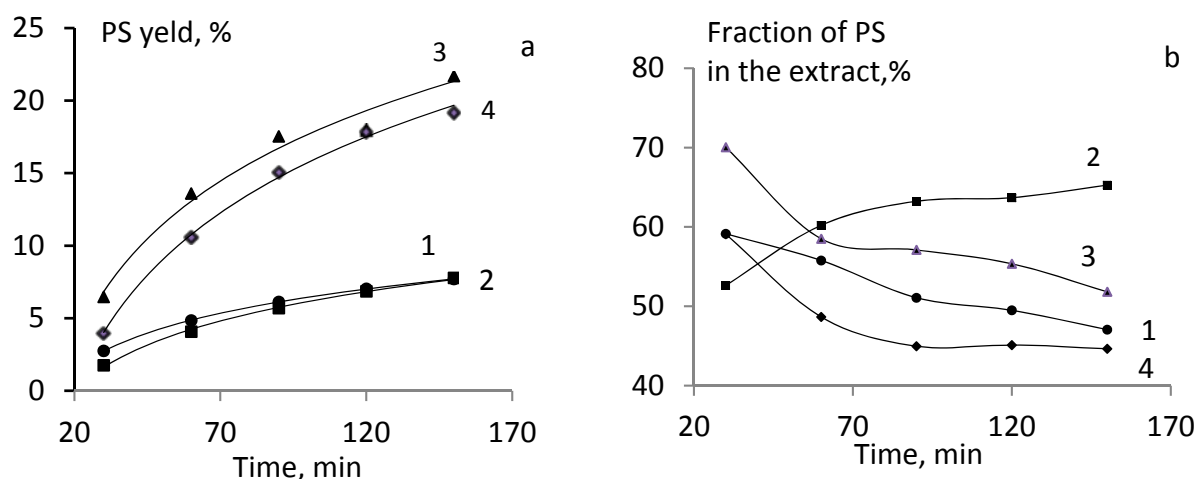
The influence of the conditions of extraction of the fruiting body of the fungus with sub- and supercritical ethanol on the yield of phenolic compounds is shown in the figure.

A series of experiments were carried out at the temperature of 180°C and the pressure of 100 and 250 atm., which corresponds to extraction with subcritical ethanol, and under the condition of

250°C and 100 or 250 atm. corresponds to supercritical ethanol. The results allow us to conclude that supercritical ethanol in comparison with subcritical ethanol extracts PS more efficiently.

An increase in the duration of extraction in all cases has a positive effect on the PS yield. However, with an increase in pressure (from 100 to 250 atm), both in sub- and supercritical conditions, a noticeable effect on the PS yield was not observed.

An increase in temperature (from 180 to 250°C) during the transition from subcritical to supercritical extraction intensifies the process of extracting phenolic compounds: the PS yield increases from 7,7 – 7,8 to 20,8 – 21,7 %.



1 – 180 °C/100 atm., 2 – 180 °C/250 atm., 3 – 250 °C/100 atm., 4 – 250 °C/250 atm.

Fig. Yield of PS (a) and dependence of the fraction of PS in the extract (b) on the duration of sub- and supercritical extraction of the biomass of the fruiting body of *F. fomentarius*

Figure b shows the dependences of the PS content in the extract for different durations of extraction. With an increase in the duration, a decrease in the proportion of PS among solids in the extract is observed, which is probably associated with both their possible degradation and the transition of compounds of a different nature to the extract. An exception is the anomalous dependence obtained in the second extraction series at 180 °C and 250 atm. Thus, sub- and supercritical ethanol extraction is an effective method for extracting PS from the biomass of the fruiting body of *F. fomentarius*.

In the course of studies on the antiradical activity (ARA) of the obtained PS extracts, it was found that an increase in the duration of supercritical extraction leads to an increase in the ARA extract by 4,4 times (from 81,7 to 347,6 $\mu\text{mol trolox-eq/g}$), and the pressure (100 and 250 atm.) has practically no effect on the value of the antioxidant activity of the extract.

Literature:

- [1] Andersen O.M., Markham K.R. Flavonoids, chemistry, biochemistry and applications. CRC Press, 2005. 1197 p.
- [2] Packer L., Sies H. Oxidative stress and inflammatory mechanisms in obesity, diabetes, and the metabolic syndrome. New York: CRC Press, 2008. 344 p.
- [3] Stepanova N.T., Mukhin V.A. Fundamentals of the ecology of wood-destroying fungi. M.: Publishing house Nauka, 1979 p.

- [4] Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Boitsova T.A., Ivakhnov A.D., Bogolytsyn K.G., Valchuk N.A. // Basic research. 2015. No. 11 (part 4). p. 659-663.
- [5] PND F 14.1: 2.216-06. M.: Publishing house of FGU "FTSAO", 2006.9 p.
- [6] Brovko O.S., Orlov A.S., Zubov I.N., Parfenova L.N. // Water: chemistry and ecology. 2016. No 1. P. 62.

СТ-3

Определение параметров полярности Камле-Тафта для системы диоксид углерода-изопропанол при повышенных температуре и давлении

К.Г. Боголицын, А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.Ломоносова

tskrebets@mail.ru

Диоксид углерода, широко используемый в жидком, суб- и сверхкритическом состоянии, во всех случаях является неполярным растворителем [1], поэтому нередко требует применения соразтворителя, позволяющего регулировать его растворяющую способность. В качестве таких соразтворителей применяют n-спирты, ацетон, другие органические вещества, в частности, изопропанол. Для количественной характеристики свойств растворителя часто применяют сольватохромные параметры Камле-Тафта, отражающие его электронодонорные, электроноакцепторные и полярные свойства.

Целью работы является определение параметров полярности Камле-Тафта для бинарной системы диоксид углерода-изопропанол при повышенных температуре и давлении.

Методика определения сольватохромных параметров полярности методом УФ-спектроскопии изложена в работе [2]. Мольную долю изопропанола в системе варьировали от 0,1 до 0,9, изменяя количество спирта, помещаемого в ячейку. Опыты проводили при температурах 295, 313, 333 и 353 К, варьируя давление от 100 до 300 атм с шагом 50 атм.

На рисунках приведены полученные значения параметров полярности π^* , основности β и кислотности α Камле-Тафта для смесей диоксид углерода-изопропанол во всем диапазоне соотношений компонентов для температуры 333 К.

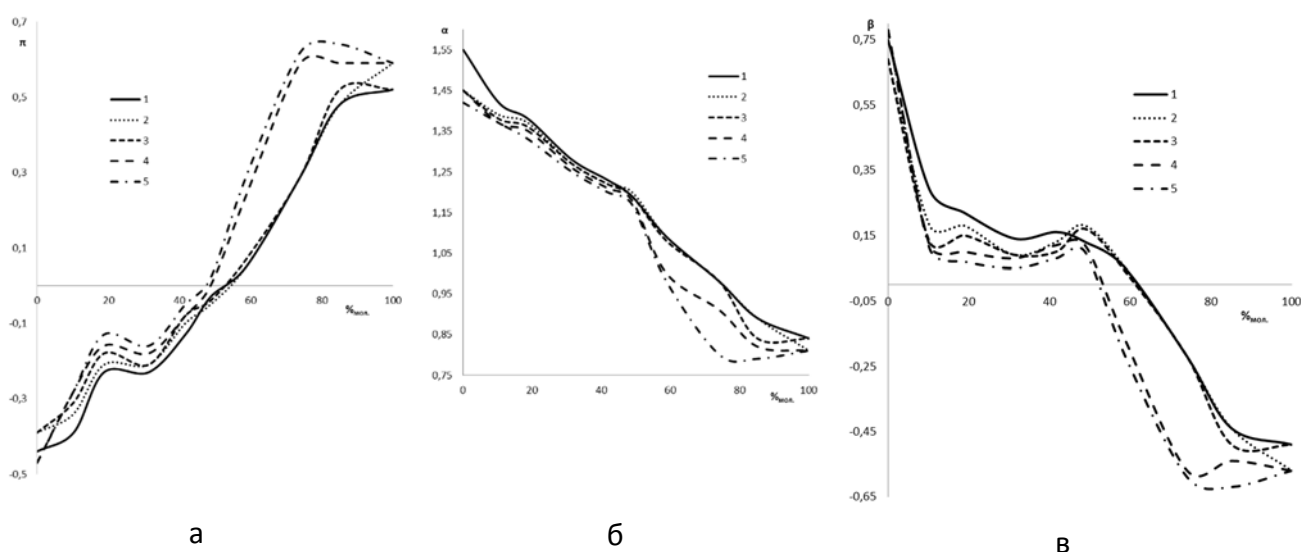


Рис. 1. Зависимости сольватохромных параметров Камле-Тафта (а – полярности, б – кислотности, в – основности) от состава системы диоксид углерода-изопропанол при температуре 333 К и давлениях: 1- 100, 2-150, 3-200, 4-250 и 5-300 атм

При других температурах тенденция изменения значений сольватохромных параметров с изменением состава системы сохраняется, таким образом, введение изопропанола в диоксид углерода, находящийся и в жидком (температура 295 К), и в сверхкритическом (температуры 313, 333, 353 К) состоянии приводит к одинаковым изменениям свойств системы.

Благодарности: Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» САФУ при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-06002 мк

Литература:

[1] Marcus Y. //J. of Phys. Org. Chem. 2005.V.18.P.373-384

[2] Скребец Т.Э., Ивахнов А.Д., Садкова К.С., Боголицынн К.Г. //Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2020. Т.15. №3. С.35-40

Determination of Kamlet-Taft polarity parameters for carbon dioxide-isopropanol system at high temperature and pressure

K.G. Bogolitsyn, A.D. Ivakhnov, T.E. Skrebets

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov

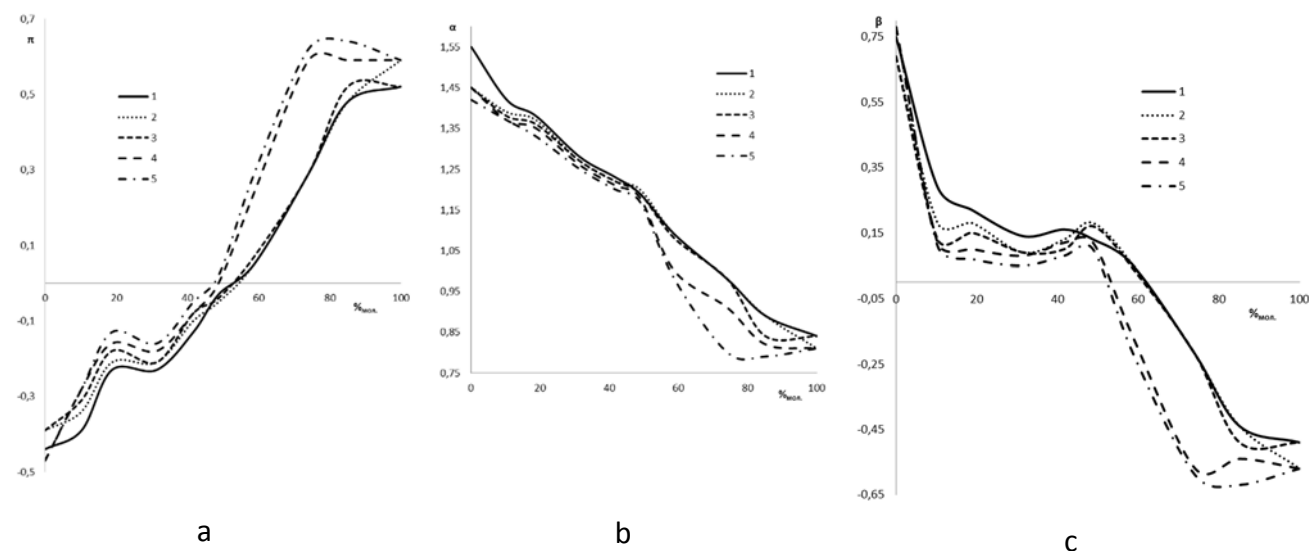
tskrebets@mail.ru

Carbon dioxide, which is widely used in the liquid, sub- and supercritical state, is in all cases a non-polar solvent [1], therefore, it often requires the use of a co-solvent that allows controlling its dissolving ability. As such co-solvents, n-alcohols, acetone, other organic substances, in particular isopropanol, are used. To quantify the properties of the solvent, solvatochromic Kamlet-Taft parameters are often used, reflecting its electron donor, electron acceptor and polar properties.

The purpose of the work is to determine the Kamlet-Taft polarity parameters for the carbon dioxide-isopropanol binary system at high temperature and pressure.

Method of determination of solvatochromic polarity parameters by UV spectroscopy is described in work [2]. The molar fraction of isopropanol in the system varied from 0.1 to 0.9, changing the amount of alcohol placed in the cell. Experiments were carried out at temperatures of 295, 313, 333 and 353 K, varying the pressure from 100 to 300 at.

The figures show the obtained values of Kamlet-Taft polarity π^* , basicity β and acidity α for carbon dioxide-isopropanol mixtures in the entire range of component ratios for temperature 333 K.



Pict. 1. Dependencies of Kamlet-Taft solvatochromic parameters (a – polarity, b – hydrogen-bond acidity, c – hydrogen-bond basicity) on carbon dioxide-isopropanol system composition at a temperature 333 K and pressure: 1- 100, 2-150, 3-200, 4-250 and 5-300 at

At other temperatures, the tendency to change the values of solvatochromic parameters with a change in the composition of the system remains, thus, the introduction of isopropanol into

carbon dioxide in both liquid (temperature 295 K) and supercritical (temperatures 313, 333, 353 K) state leads to the same changes in the properties of the system.

Acknowledgements:

The work was carried out using the equipment of the CFC "Arctica" NArFU with the financial support of RFFI, project No. 18-29-06002 mk

References:

[1] Marcus Y. //J. of Phys. Org. Chem. 2005.V.18.P.373-384

[2] Scaper T.E., A.D. Ivakhnov, Sadkova K.S., Bogolitsynn K.G.//Supercritical fluids: theory and practice. 2020. T.15. №3. Page 35-40

Сверхкритические флюидные технологии в переработке и изучении арктических бурых водорослей

Паршина А.Э.¹, Боголицын К.Г.^{1,2}

1 – Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

2 – Институт экологических проблем Севера ФИЦКИА УрО РАН, Архангельск, Россия

E-mail a.parshina@narfu.ru

Бурые водоросли являются ценным источником ряда биологически активных веществ для медицины и фармакологии. Особенный интерес представляют липидно-пигментный комплекс, а также энтеросорбенты, получаемые из водорослевой биомассы. Для работы с высокоактивными соединениями, а также с препаратами, для которых важным аспектом является структура, необходимо использовать усовершенствованные методы извлечения, которые сочетают в себе эффективность, а также позволяют сохранить структурные особенности матрицы. Таким образом, применение сверхкритических флюидных технологий активно развивается в направлении их применения к химии бурых водорослей, извлечения биологически активных веществ.

Липидно-пигментный комплекс бурых водорослей обладает рядом ценных свойств, таких как противомикробная, противоопухолевая, противовоспалительная активность. Несмотря на невысокое содержание в биомассе – 1-3 %, бурые водоросли накапливают высокие количества омега-3 и омега-6 полиненасыщенных жирных кислот. Методом СКФЭ были получены экстракты бурых водорослей *Fucus vesiculosus* и *Laminaria digitata*. В качестве экстрагента использовали сверхкритический диоксид углерода с добавлением соразтворителя (этанол). Установлено, что полиненасыщенные жирные кислоты (линолевая, α-линоленовая, стеаридоновая, арахидоновая, эйкозапентаеновая) составляют 40-50 % всех ЖК исследованных бурых водорослей. При этом наибольшее содержание липидно-пигментного комплекса выявлено у водоросли *Fucus vesiculosus*, которая является перспективным растительным сырьем для получения важных жирных кислот.

Второе направление применения СКФ технологий – сверхкритическая сушка. Данный метод активно используется для получения сорбционных материалов, в частности получения аэрогелей. СК сушка позволяет сохранить структурные особенности материалов без схлопывания пространственной матрицы, тем самым способствует получению высокопористых сорбентов.

В настоящей работе были получены образцы целлюлозы из биомассы бурых водорослей *Laminaria digitata*, *Laminaria saccharina* и высушены методом сверхкритической сушки. При сопоставлении с другими распространёнными методами (лиофильная и в вакуумном сушильном шкафу) установлено, что СК сушка является более предпочтительной, поскольку позволяет сохранить пространственную структуру целлюлозных фибрилл, а также предотвращает нежелательное воздействие высоких температур. Получены снимки целлюлоз бурых водорослей методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 1).

На снимках отчетливо видна фибриллярная структура, что становится возможным благодаря сверхкритическому способу удаления влаги из материала.

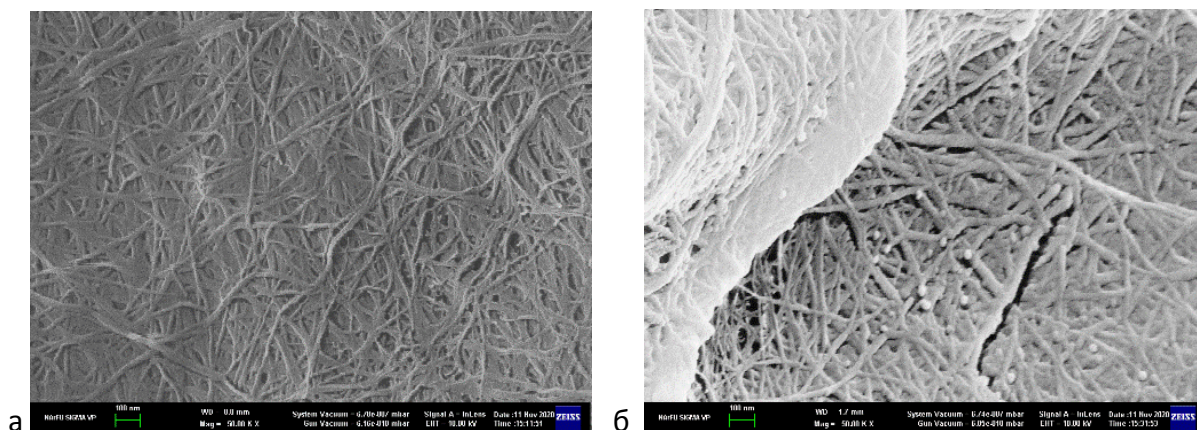


Рис. 1. Изображения поверхности целлюлоз а) *L. digitata*, б) *L. saccharina*

Методом капиллярной вискозиметрии установлено, что целлюлозы *L. digitata* и *L. saccharina* обладают степенью полимеризации 114 и 134 ед. Медное число составляет 1,77 и 1,65 мг Cu/100 г целлюлозы. Значения степени полимеризации существенно ниже, чем для целлюлоз высших растений, но тем не менее, находятся на уровне, выявленном в ранних исследованиях [1]. Однако, значения медного числа, которые являются показателем степени окисленности получаемых препаратов, значительно ниже ранее полученных при высокотемпературной сушке, что указывает на то, что метод сверхкритической сушки является более щадящим и не приводит к окислению.

Исследование пористости материала методом низкотемпературной сорбции-десорбции азота показало, что сверхкритическая сушка позволяет получить высокопористые целлюлозные материалы с развитой поверхностью. Удельная поверхность целлюлозы *L. digitata* составляет 55 м²/г, *L. saccharina* – 186 м²/г. Объем мезопор составляет 0,205 м³/г (*L. digitata*) и 0,599 м³/г (*L. saccharina*).

Таким образом, применение сверхкритических флюидных технологий в химии бурых водорослей не ограничивается только лишь экстракцией биологически активных соединений (липидно-пигментный комплекс), но и данные технологии могут быть успешно применены для получения эффективных сорбционных материалов из целлюлозы.

Благодарности: Исследование выполнено в рамках государственного задания № 0793-2020-0005 и при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-33-90004 с использованием научного оборудования ЦКП НО «Арктика», кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических производств Северного (Арктического) федерального университета им. М.В. Ломоносова.

Литература:

[1] Боголицын К.Г. и др. // Химия природных соединений. 2017. № 3. С. 452-456.

Извлечение терпенов древесной зелени можжевельника обыкновенного в условиях сверхкритических воздействий

Боголицын К.Г.^{1,2}, Селиванова Н.В.¹, Гусакова М.А.¹, Красикова А.А.¹, Ивахнов А.Д.^{1,2}

1 - ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН, Архангельск, Россия

2 - Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия

k.bogolitsin@narfu.ru

Комплекс экстрактивных веществ древесной зелени характеризуется содержанием компонентов, различающихся по своей химической природе и свойствам, а эффективность их извлечения и состав экстрактов во многом зависят от условий проведения процесса. При разработке современных способов экстракции большой интерес представляет сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ) диоксидом углерода [1,2].

В качестве объекта исследований был выбран можжевельник обыкновенный *Juniperus Communis L.*, произрастающий в приарктической климатической зоне и содержащий в химическом составе биообъекта химические вещества, выполняющие защитную функцию (терпены, терпеноиды), обладающие широким спектром фармакологического действия [2-4].

Сопоставление различных режимов извлечения экстрактивных веществ позволит получить новые сведения о содержании компонентов терпеновой природы в древесной зелени можжевельника для дальнейшего выделения целевых продуктов.

Целью работы является сравнительное исследование компонентного состава терпеновой фракции древесной зелени можжевельника обыкновенного при изменении условий сверхкритической флюидной экстракции.

Для СКФЭ древесной зелени на установке SFE 5000 (Waters Corporation) использовали два режима экстракции (таблица 1). По завершению сверхкритической флюидной экстракции в кубовом остатке определяли остаточное содержание эфирного масла и рассчитывали степень извлечения терпенов (R) по формуле:

$$R = \frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_1} * 100\%, \quad (1)$$

где ω_1 - содержание эфирного масла в исходной древесной зелени, %;

ω_2 - содержание эфирного масла в кубовом остатке после экстракции, %.

Выделение эфирного масла из древесной зелени проводили перегонкой с водяным паром в аппарате Гинзбурга. Идентификацию индивидуальных летучих соединений в полученных экстрактах проводили на газовом хроматомасс-спектрометре Agilent GC(7890B)-MS(5977A) system (колонка HP-5 MS) с последующей идентификацией по библиотекам масс-спектров NIST 2011 и Wiley 2010 со степенью достоверности выше 85 %.

Установлено различие (таблица 1) в качественном и количественном составе полученных экстрактов в зависимости от параметров воздействий. Так, наибольшему извлечению монотерпенов (14,07 % от суммы всех компонентов) способствует обработка при пониженных температуре (40°C) и давлении (100 атм). Значительную долю

монотерпенов в экстракте №1 составляют: α -пинен (2,56 %), β -терпинен (5,62 %) и Δ^3 -карен (4,76 %). Максимальное суммарное количество сесквитерпенов (34,94 % от суммы всех компонентов) извлекается в более «жестких» условиях обработки (80 °С, 350 атм). Превалирующими компонентами сесквитерпенов в данном экстракте являются: β -элемен (3,33 %), гермакрен Д (7,91 %), α -кадиол (3,21 %). Основу эфирного масла древесной зелени можжевельника составляют монотерпены (α -пинен – 4,95 %, β -фелландрен – 4,01 %, Δ^3 -карен – 9,27 %) и сесквитерпены (β -элемен 2,04 %, Δ -кадинен – 8,73 %, гермакрен Д – 4,54 %).

Табл. 1 - Групповой состав исследуемых экстрактов

	Эфирное масло	Экстракт №1	Экстракт №2
Условия экстракции	Перегонка с водяным паром	T= 40°C, P= 100 атм, ГМ 25	T= 80°C, P=350 атм, ГМ 25
	количество компонентов / содержание, % (отн.) от суммы всех компонентов		
Монотерпены	8 / 22,15	6 / 14,07	4 / 4,84
Сесквитерпены	9 / 22,11	14 / 31,17	15 / 34,94
Степень извлечения терпенов, %	-	80,0	99,0

Таким образом, определены условия для селективного извлечения соединений терпенового ряда из древесной зелени можжевельника обыкновенного методом СКФЭ с вариацией состава полученного экстракта биологически активных веществ.

Благодарности: Исследования проведены в рамках государственного задания ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН ФНИ 2018-2020 г. (тема № АААА-А18-118012390231-9) с использованием оборудования ЦКП НО "Арктика" (САФУ) и ЦКП НО КТ РФ-Арктика (ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН).

Литература:

- [1] Shi J., Kassama L. S., Kakuda Y. // Functional food ingredients and nutraceuticals: Processing technologies. 2007. Vol. 13. p.3-43.
- [2] Aliev A.M., Radjabov G.K., Musaev A.M. // The journal of supercritical fluids. 2015. Vol.102. p. 66-72.
- [3] Самсонова Н.А., Гусакова М.А., Боголицын К.Г., Селиванова Н.В. // Сибирский лесной журнал. 2020. № 2. С. 31-39.
- [4] Bogolitsyn K.G., Krasikova A.A., Gusakova M.A., Ivakhnov A.D., Gravitis J.A. // Phytochemical Analysis. 2019. Vol.30. p.609–616.

Extraction of terpenes of juniper tree greenery under supercritical conditions

K.G. Bogolitsyn^{1,2}, N.V. Selivanova¹, M.A. Gusakova¹, A.A. Krasikova¹, A.D. Ivakhnov^{1,2}

1 - FECIAR UrB RAS, Arkhangelsk, Russia

2 - Northern (Arctic) Federal University named after Lomonosov, Arkhangelsk, Russia

k.bogolitsin@narfu.ru

The complex of extractives of tree greenery is characterized by the content of components that differ in their chemical nature and properties, and the efficiency of their extraction and the composition of extracts largely depend on the conditions of the process. Supercritical fluid extraction (SCFE) with carbon dioxide is of great interest for the development of modern extraction methods [1,2].

The object of research was the common juniper *Juniperus Communis* L. growing in the subarctic climate zone and containing the chemical compounds in its compositions that perform a protective function (terpenes, terpenoids), which have a wide spectrum of pharmacological action [2-4].

Comparison of different modes of extraction of extractives will allow us to obtain new information about the content of terpene components in juniper tree greenery for further isolation of target products.

The aim of the work is a comparative investigation of the chemical composition of the terpene fraction of juniper tree greenery under changing conditions of supercritical fluid extraction.

Two extraction modes were used for SCFE of tree greenery at the SFE 5000 equipment (Waters Corporation) (Table 1). Upon completion of the supercritical fluid extraction, the residual content of essential oil in the distillation residue was determined and the degree of terpene extraction (R) was calculated using the formula:

$$R = \frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_1} * 100\%, \quad (1)$$

where ω_1 - is the content of essential oil in the original tree greenery, %;

ω_2 - is the content of essential oil in the distillation residue after extraction, %.

The extraction of essential oil from tree greenery was carried out by steam distillation in the Ginzburg apparatus. The identification of individual volatile compounds in the obtained extracts was performed on an Agilent GC (7890B)-MS (5977A) system gas chromat-mass spectrometer (HP-5 MS column), followed by identification using the mass spectrum libraries NIST 2011 and Wiley 2010 with a confidence level higher than 85 %.

A difference in the qualitative and quantitative compositions of the obtained extracts was found (Table 1), depending on the parameters of the treatments. Thus, the greatest extent of extraction of monoterpenes (14.07 % of the total sum of all components) is facilitated by processing at a lower temperature (40°C) and pressure (100 atm). A significant share of

monoterpenes in extract №1 is made of α -pinene (2.56 %), β -terpinene (5.62 %) and Δ^3 -carene (4.76 %). The maximum total amount of sesquiterpenes (34.94 % of the total sum of all components) is extracted under "harsher" processing conditions (80 °C, 350 atm). The predominant components of sesquiterpenes in this extract are β -elemene (3.33 %), germacrene D (7.91 %), α -cadinol (3.21 %). The essential oil of juniper tree greenery is made of monoterpenes (α -pinene - 4.95 %, β -felandren - 4.01 %, Δ^3 -carene - 9.27 %) and sesquiterpenes (β -elemene - 2.04 %, Δ -cadinene – 8.73 %, germacrene D – 4.54 %).

Table 1 - Group composition of the studied extracts

	Essential oil	Extract №1	Extract №2
Extraction conditions	Steam distillation	T= 40 °C, P= 100 atm, hydromodule 25	T= 80 °C, P=350 atm, hydromodule 25
	the amount of components / content, % (rel.) from the sum of all components		
Monoterpenes	8 / 22.15	6 / 14.07	4 / 4.84
Sesquiterpenes	9 / 22.11	14 / 31.17	15 / 34.94
The degree of terpenes extraction, %	-	80.0	99.0

Thus, the conditions for the selective extraction of terpene compounds from the tree greenery of common juniper with a variation in the composition of biologically active substances of the obtained extract by the SCFE method were determined.

Acknowledgement. The study was carried out in the framework of the state assignment to the FECIAR UrB RAS for 2018-2021 (topic № AAAA-A18-118012390231-9). The research was performed using the instrumentation of the Core Facility Center "Arktika" (NArFU) and Core Facility Center "KT RF in the field of environmental safety of the Arctic" (FECIAR UrB RAS).

References:

- [1] Shi J., Kassama L. S., Kakuda Y. // Functional food ingredients and nutraceuticals: Processing technologies. 2007. Vol. 13. p.3-43.
- [2] Aliev A.M., Radjabov G.K., Musaev A.M. // The journal of supercritical fluids. 2015. Vol.102. p. 66-72.
- [3] Samsonova N.A., Gusakova M.A., Bogolitsyn K.G., Selivanova N.V. // Siberian forest journal. 2020. № 2. p. 31-39.
- [4] Bogolitsyn K.G., Krasikova A.A., Gusakova M.A., Ivakhnov A.D., Gravitis J.A. // Phytochemical Analysis. 2019. Vol.30. p.609–616.

Синтез композиционных аэрогельных материалов на основе лигносульфонатов и кремнезёма

Белоусова М.Е.¹, Бровко О.С.¹, Боголицын К.Г.^{1,2}, Паламарчук И.А.¹, Горшкова Н.А.¹,
Ивахнов А.Д.^{1,2}, Богданович Н.И.²

1 - ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН, Архангельск, Россия

2 - Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
Архангельск, Россия
k.bogolitsin@narfu.ru

В настоящее время развитие современной технологии неразрывно связано с поиском создания новых и эффективных высокопористых композиционных материалов, обладающих рядом свойств и особенностей и открывающих широкие возможности для применения их в различных отраслях: в катализе (катализаторы и их носители), микроэлектронике, сенсорных устройствах, фильтрационных материалах, адсорбционных процессах и др. В связи с этим получение высокопористых органо-минеральных композитов является перспективным направлением развития науки и техники [1].

Обширную группу органо-минеральных композитов составляют материалы на основе диоксида кремния, получаемые в результате золь-гель синтеза в присутствии органических соединений, содержащих функциональные группы (CHO, NH₂, OH и др.), способные взаимодействовать с неорганической матрицей [2]. Привлекательными прекурсорами для создания высокопористых органо-минеральных композиционных материалов являются лигносульфонаты, содержащие в структуре макромолекул требуемый набор функциональных групп (карбонильные, карбоксильные, метоксильные, гидроксильные (фенольные и спиртовые), сульфо- группы), которые позволяют модифицировать их далее [3-6]. Модификация лигносульфонатов высокодисперсным золем диоксида кремния создает платформу для синтеза соединений с широким спектром свойств, представляющих ценность для многоцелевого использования.

Композиционные гидрогели на основе лигносульфоната натрия (ЛСNa) и кремнезема получали путем включения ЛСNa в золь-гель процесс гидролитической поликонденсации диоксида кремния, варьируя мольные соотношения ЛСNa к диоксиду кремния (N) в процессе синтеза. Для замещения водной фазы гель промывали ацетоном, после чего дисперсионную среду лиогеля замещали флюидом (CO₂) в сверхкритических условиях (СК-сушка), а затем воздухом без существенных повреждений каркаса геля. При СК-сушке пространственная сетка зацеплений гидрогеля остаётся в структуре образцов, препятствуя схлопыванию пор в процессе сушки. Полученные аэрогели представляют собой твердые порошкообразные гидрофильные продукты.

Установлено, что аэрогельные композиты на основе ЛСNa и кремнезема характеризуются развитой пористой структурой, удельная поверхность которых составляет 284...452 м²/г (табл.). Значительный вклад в площадь удельной поверхности

композиционного материала вносят мезопоры, объем которых составляет 70...77 % от общего объема пор (табл.). При этом уменьшение содержания ЛСNa в составе аэрогеля приводит к снижению площади поверхности в 1,3...1,6 раза и объема мезопор в 1,2...1,4 раза.

Сравнение текстурных характеристик композиционных аэрогелей и аэрогеля на основе щелочного золя кремнезема показало, что площадь удельной поверхности и общий объем пор аэрогеля кремнезема в 1,15...1,84 раза и в 1,7...2,4 раза ниже и достигает 246 м²/г и 0,85 см³/г, соответственно, при этом объем мезопор составляет 66 % от общего объема пор.

Табл.1 - Текстурные характеристики аэрогелей

N, моль/моль	Удельная поверхность, м ² /г		Объем пор, см ³ /г			Средняя ширина пор, нм
	общая	мезо- и макропор	общий	микропор	мезопор	
Аэрогель на основе SiO ₂						
-	246±6	117±3	0,85±0,04	0,005±0,001	0,56±0,03	13,8±0,7
Композиционный аэрогель ЛСNa-кремнезем						
0,25	284±7	232±6	1,41±0,07	0,033±0,002	1,09±0,06	19,9±1,0
0,33	357±9	278±7	1,75±0,09	0,037±0,002	1,23±0,06	19,6±1,0
0,50	452±12	387±10	2,00±0,10	0,018±0,001	1,50±0,08	17,7±0,9

Таким образом, композиционные аэрогельные материалы на основе лигносульфоната и кремнезема имеют развитую мезопористую структуру и могут представлять значительный интерес для получения сорбентов, сенсорных устройств, носителей катализаторов и др.

Литература:

- [1] Du X., Li X., Xiong L., Zhang X., Kleitz F., Qiao S.Z. // Biomaterials. 2016. № 91. P. 90-127.
- [2] Царьков А.Ю., Шабанова Н.А. // Успехи в химии и химической технологии. Т. 12, № 3. С. 32-35.
- [3] Brovko O., Palamarchuk I., Bogolitsyn K., Chukhchin D., Ivakhnov A., Valchuk N. // Holzforschung. 2017. № 71. P. 583-590.
- [4] Brovko O., Palamarchuk I., Bogolitsyn K., Chukhchin D., Ivakhnov A., Valchuk N. // Holzforschung. 2018. № 73. P. 181-187.
- [5] Brovko O. S., Palamarchuk I. A., Boitsova T. A., Bogolitsyn K. G., Valchuk N. A., Chukhchin D. G. // Macromolecular Research. 2015. Vol. 23, № 11. P 1059-1067.
- [6] Бровко О.С., Паламарчук И.А., Макаревич Н.А., Бойцова Т.А. //Химия растительного сырья. 2009. № 1. С. 29-36.

Synthesis of composite aerogel materials based on lignosulfonates and silicium

Belousova M.E.¹, Brovko O.S.¹, Bogolitsyn K.G.^{1,2}, Palamarchuk I.A.¹, Gorshkova N.A.¹,
Ivakhnov A.D.^{1,2}, Bogdanovich N.I.²

1 - FECIAR UrB RAS, Arkhangelsk, Russia

2 - Northern (Arctic) Federal University named after Lomonosov, Arkhangelsk, Russia
k.bogolitsin@narfu.ru

Nowadays, the development of modern technology is inextricably linked with the search for the creation of new and effective highly porous composite materials that have a number of properties and features and open up wide opportunities for their application in various industries: catalysis (catalysts and their carriers), microelectronics, sensor devices, filtration materials, adsorption processes, etc. With regards, the production of highly porous organo-mineral composites is a promising direction for the development of science and technology [1].

An extensive group of organo-mineral composites consists of materials based on silicon dioxide obtained as a result of sol-gel synthesis in the presence of organic compounds containing functional groups (CHO, NH₂, OH, etc.) that can interact with the inorganic matrix [2]. Attractive precursors for the creation of highly porous organo-mineral composite materials are lignosulfonates containing the required set of functional groups (carbonyl, carboxyl, methoxyl, hydroxyl (phenolic and alcohol), and sulfo-groups) in the structure of macromolecules which allow them to be further modified [3-6]. The modification of lignosulfonates with a highly dispersed sol of silicon dioxide provides a platform for the synthesis of compounds with a wide range of properties that are valuable for multi-purpose use.

Composite hydrogels based on sodium lignosulfonate (LSNa) and silicium were prepared by including LSNa in the sol-gel process of hydrolytic polycondensation of silicon dioxide, varying the molar ratios of LSNa to silicon dioxide (N) during synthesis. To replace the aqueous phase, the gel was washed with acetone, later the lyogel dispersion medium was replaced with a fluid (CO₂) under supercritical conditions (SC-drying), and then with air without significant damage to the gel framework. During SC-drying, the spatial network of hydrogel bonds remains in the structure of the samples, preventing the collapse of the pores during the drying process. The resulting aerogels are solid powdery hydrophilic products.

It is established that aerogel composites based on LSNa and silicium are characterized by a developed porous structure, the specific surface area of which is 284 ... 452 m²/g (Table 1). A significant contribution to the specific surface area of the composite material is made by mesopores, the volume of which is 70 ... 77 % of the total pore volume (Table). At the same time, a decrease in the content of LSNa in the composition of the aerogel leads to a decrease in the surface area by 1.3...1.6 times and the volume of mesopores is 1.2...1.4 times.

A comparison of the textural characteristics of composite aerogels and aerogels based on alkaline silicium sol showed that the specific surface area and total pore volume of silicium aerogel

are 1.15...1.84 times and 1.7...2.4 times lower and reach 246 m²/g and 0.85 cm²/g, respectively, while the volume of mesopores is 66 % of the total pore volume.

Table 1. Textural characteristics of aerogels

N, mol/mol	Specific surface area, m ² /g		Pore volume, cm ³ /g			The average width of the pores, nm
	general	meso- and macropore	general	micropore	mesopore	
Aerogel based on SiO ₂						
-	246±6	117±3	0,85±0,04	0,005±0,001	0,56±0,03	13,8±0,7
Composite aerogel based on LSNa and silicium						
0,25	284±7	232±6	1,41±0,07	0,033±0,002	1,09±0,06	19,9±1,0
0,33	357±9	278±7	1,75±0,09	0,037±0,002	1,23±0,06	19,6±1,0
0,50	452±12	387±10	2,00±0,10	0,018±0,001	1,50±0,08	17,7±0,9

Therefore, composite aerogel materials based on lignosulfonate and silicium have a developed mesoporous structure and can be of considerable interest for the production of sorbents, sensor devices, catalyst carriers, etc.

References:

- [1] Du X., Li X., Xiong L., Zhang X., Kleitz F., Qiao S.Z. // *Biomaterials*. 2016. № 91. P. 90-127.
- [2] Tsar'kov A. Yu., Shabanova N. A. // *Progress in the chemistry and chemical technology*. Vol. 12, № 3. P. 32-35.
- [3] Brovko O., Palamarchuk I., Bogolitsyn K., Chukhchin D., Ivakhnov A., Valchuk N. // *Holzforschung*. 2017. № 71. P. 583-590.
- [4] Brovko O., Palamarchuk I., Bogolitsyn K., Chukhchin D., Ivakhnov A., Valchuk N. // *Holzforschung*. 2018. № 73. P. 181-187.
- [5] Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Boitsova T.A., Bogolitsyn K.G., Valchuk N.A., Chukhchin D.G. // *Macromolecular Research*. 2015. Vol. 23, № 11. P. 1059-1067.
- [6] Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Makarevich N.A., Boitsova T.A. // *Chemistry of plant raw materials*. 2009. № 1. P. 29-36.

Установление пространственной структуры молекулы лидокаина в scCO_2 на основе спектроскопии ЯМР.

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

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
iakh@isc-ras.ru

Одним из широко используемых местных анестетиков, применяемых в современной медицине, является 2-(диэтиламино)-N-(2,6-диметилфенил) ацетамид (лидокаин).

Поиск новых полиморфных форм лекарственных препаратов, является одной из важнейших задач в современной фармацевтической промышленности. Известно, что пространственная структура молекул лекарственных соединений в насыщенных растворах определяет их молекулярную конфигурацию в кристалле. Поэтому анализ конформационных равновесий является важным этапом на пути к раскрытию механизмов нуклеации новых полиморфных форм лекарственных препаратов [1].

Известно, что структура молекулы лидокаина является конформационно-лабильной, что обусловлено наличием ряда степеней свобод, связанных с вращением замещенной аминогруппы молекулы (см. Рисунок 1). Целью данной работы является установление параметров структуры молекулы лидокаина в сверхкритическом диоксиде углерода методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для последующего определения конформационных равновесий.

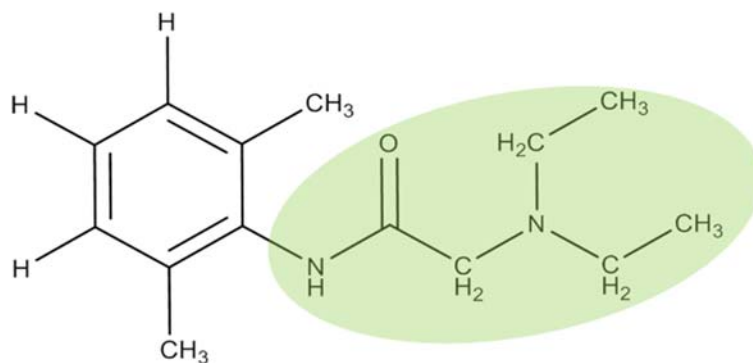


Рис. 1. Химическая структура молекулы лидокаина.

На первом этапе была получена информация о соответствии резонансных сигналов в ЯМР спектрах к молекулярным группам исследуемого соединения. Проведен сравнительный анализ спектральных данных полученных с использованием scCO_2 и органического растворителя – ДМСО.

Информация полученная в данной работе является необходимой для дальнейшего установления конформационных равновесий в растворе scCO_2 , а также при получении необходимых полиморфных модификаций методом быстрого расширения сверхкритических растворов (RESS).

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракты № 01201260481 и № 0120095082), Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 18-29-06008) и Совет по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-662.2021.1.3). Эксперимент по ЯМР-спектроскопии был проведен на уникальной научной установке (<http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/>) Г.А. Институт химии растворов им. Крестова Российской академии наук (ИХХ РАН) (Россия).

Литература:

[1] Khodov I.A., Dyshin A.A., Efimov S.V., Ivlev D.V., Kiselev M.G. // High-pressure NMR spectroscopy in studies of the conformational composition of small molecules in supercritical carbon dioxide. 2020. art. no. 113113.

Determination of the spatial structure of the lidocaine molecule in $scCO_2$ based on NMR spectroscopy

Belov K.V., Khodov I.A., Dyshin A.A., Kiselev M.G.

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia

E-mail iakh@isc-ras.ru

2-(Dimethylamino)-N-(2,6-dimethylphenyl)acetamide (lidocaine) is one of widely used local anesthetics.

Search for new polymorphic forms of drug compounds is one of the most urgent problems of modern pharmacy. The spatial structure of drug molecules in saturated solutions is known to define their molecular configuration in the crystalline state. Thus, analysis of the conformational equilibrium is an important step in revealing the nucleation mechanisms of new polymorphic forms of pharmaceuticals [1].

It is known that the conformation of the molecule of lidocaine is labile: it has a number of degrees of freedom due to rotation of the amino acid moiety (Fig. 1). The aim of this work is to determine the structural parameters of the lidocaine molecule in supercritical carbon dioxide using nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy for further determination of the conformational equilibrium.

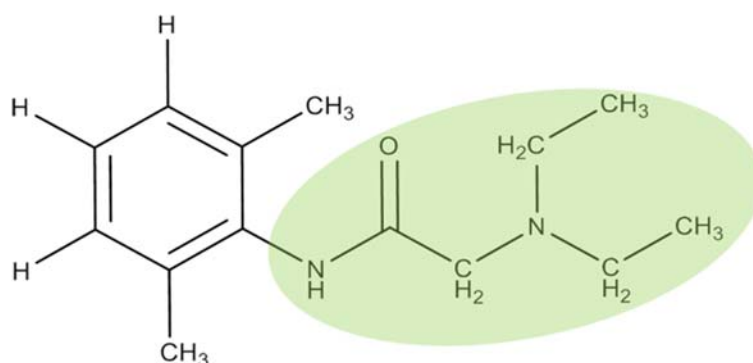


Fig. 1. Chemical structure of the molecule of lidocaine.

On the first stage NMR signals were ascribed to the molecular fragments of the studied compounds. Comparative analysis of the spectral data obtained in $scCO_2$ and in an organic solvent (DMSO) was carried out.

Information obtained in this research is necessary for further determination of the conformational equilibrium parameters in the solution in $scCO_2$, and also for obtaining desired polymorphic modifications by the RESS methods (rapid expansion of supercritical solutions).

Acknowledgments: This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, Russia (contracts No. 01201260481 and No. 0120095082), by the Russian Foundation for Basic Research (MK., grant No. 18-29-06008) and Council for Grants of the President of the Russian Federation, Russia (IK, project MK-662.2021.1.3). The NMR spectroscopy experiment was performed using the

molecular fluid spectroscopy facility (<http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/>) of G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (ISC RAS) (Russia).

Reference:

[1] High-pressure NMR spectroscopy in studies of the conformational composition of small molecules in supercritical carbon dioxide / I.A. Khodov, A.A. Dyshin, S.V. Efimov, D.V. Ivlev, M.G. Kiselev // *Journal of Molecular Liquids*. – 2020. – V.309. – Art. 113113.

КОНФОРМАЦИОННОЕ МНОГООБРАЗИЕ ОДНОЙ ИЗ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТИАДИАЗОЛА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO₂. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ И МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ.

Ивлев Д.В., Крестьянинов М.А., Киселев М.Г.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия.*

dvi@isc-ras.ru

Производные 1,2,4-тиадиазола представляют большой интерес в связи с их широким спектром биологической активности. В частности, соединения, содержащие 1,2,4-тиадиазольный фрагмент, описаны как потенциальные средства терапии болезни Альцгеймера и других нейродегенеративных расстройств.

В докладе обсуждаются результаты квантово-химических расчетов структуры молекулы 1- [5- (3-хлор-4-метил-фениламино) -1,2,4-тиадиазол-3-ил] пропан-2-ол (1,2,4-TDD) одного из производных молекулы 1,2,4-тиадиазола. Расчеты выполнены методом DFT с функционалом APFD, включающим дисперсионную поправку и базисом 6-311++G(2d,2p). Конформационная лабильность 1,2,4-TDD определяется наличием в его структуре нескольких дигедральных углов с невысоким барьером вращения. Полученные в результате расчетов набор конформеров делятся на две группы с внутримолекулярной водородной связью и без нее. Общее количество конформеров превышает 100, что делает невозможным построение гиперповерхности свободной энергии молекулы в координатах дигедральных углов и, как следствие, предсказание распределения конформеров. По этой причине, была предпринята попытка прямого расчета распределения конформеров 1,2,4-TDD в среде сверхкритического диоксида углерода методом классической молекулярной динамики. Моделирование проводилось в NPT ансамбле в широкой области параметров состояния. Атомные заряды для 1,2,4-TDD были взяты из квантово-механических расчетов в приближении Мерца-Коллмана. В результате расчета было обнаружено, что вследствие многократного вырождения в скCO₂ реализуются всего два конформера, соответствующие структурам с минимальной энергией.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 18-29-06008 и госзадания (номер регистрации 01201260481).

CONFORMATIONAL MANIFOLD OF THIADIAZOLE DERIVATIVE IN SUPERCRITICAL CO₂. QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS AND MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS.

Ivlev D.V., Krestyaninov M.A., Kiselev M.G.

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russian Federation
dvi@isc-ras.ru

1,2,4-thiadiazole derivatives are of great interest due to their wide spectrum of biological activity. In particular, compounds containing a 1,2,4-thiadiazole moiety are described as potential medicine for Alzheimer disease and other neurodegenerative disorders.

The results of quantum-chemical calculations of the structure of the molecule 1-[5-(3-chloro-4-methyl-phenylamino)-1,2,4-thiadiazol-3-yl]-propan-2-ol (1,2,4-TDD) of one of the derivatives of the 1,2,4-thiadiazole molecule are discussed in the report. The quantum chemical calculations were performed by the density functional method (DFT) with APFD functional, including the dispersion correction and the 6-311 ++ G (2d, 2p) basis set. Conformational lability of 1,2,4-TDD is determined by the availability of several dihedral angles in its structure with a low rotation barrier. The set of conformers obtained as a result of calculations are divided into two groups with and without an intramolecular hydrogen bond. The total number of conformers exceeds of 100, which makes it impossible to plot the free energy hypersurface of a molecule in the coordinates of dihedral angles and, as a consequence, to predict the distribution of conformers. For this reason, the direct calculation of 1,2,4-TDD conformers distribution in the medium of supercritical carbon dioxide by the method of classical molecular dynamics has been performed. The MD simulations were performed in an NPT ensemble over a wide range of state parameters. The atomic charges for 1,2,4-TDD were taken from quantum mechanical calculations within the Merz-Kollman approximation. As a result of the calculation, it was found, that due to conformers multiple degeneracy in scCO₂, only two conformers are realized, corresponding to structures with a minimal free energies.

This work was supported by the RFBR projects № 18-29-06008 and the state task (registration number 01201260481).

Создание функциональных материалов полимер - углеродные нанотрубки в среде сверхкритического диоксида углерода

Дышин А.А.¹, Кузьмиков М.С.^{1,2}, Колкер А.М.¹, Киселев М.Г.¹

1 – Институт химии растворов Российской академии наук, г. Иваново, Россия

2 – Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия

kms@isc-ras.ru

Для модификации и улучшения различных характеристик полимеров возможно создание композитов с добавлением однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Однако, для использования УНТ в качестве одного из компонентов, прежде всего, необходимо решить проблему их сильной агломерации.

Один из способов получения большого количества индивидуальных углеродных нанотрубок – приготовление суспензии, с последующей обработкой ультразвуком, центрифугированием и отделением ОУНТ, оставшихся в агломератах.

Для приготовления суспензий ОУНТ использовались различные растворители класса циклических амидов (лактамов). Данный выбор обусловлен хорошей диспергирующей способностью этого класса соединений [1].

В данной работе объектом для указанного процесса является полиметилметакрилат (ПММА) молекулярной массы 996000 г/моль. Одним из главных достоинств ПММА отмечается высокая светопрозрачность. Данный полимер применяется в качестве конструкционного материала в авиа- и машиностроении светотехнике и медицине.

Процесс создания композита может быть проведен различными методами. Классический метод, заключающийся в использовании органических растворителей и метод, основанный на применении сверхкритических флюидных технологий. Так как применяемые нами лактамы не являются растворителями для ПММА, наиболее целесообразно проведение импрегнации в сверхкритической среде. Основным преимуществом данного метода является отсутствие загрязнения целевого продукта следами органических растворителей.

Для получения композита в автоклав помещались гранулы ПММА и добавлялась суспензия ОУНТ. После герметизации устанавливались необходимые температура и давление. Образец выдерживался в автоклаве в течение суток, после чего охлаждался в реакторе, давление медленно сбрасывалось и полученный композитный материал извлекался и исследовался.

Результаты исследований представлены в докладе.

Работа выполнена на УНУ «Флюид-Спектр» (ИХР РАН) при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00037-а).

1. А. А. Дышин, О. В. Елисеева, Г. В. Бондаренко, А. М. Колкер, М. Г. Киселев. // Журн. физ. химии – 2016. – Т. 90. – № 12. – С. 1847-1852.

Design of functional polymer – carbon nanotubes materials in supercritical carbon dioxide

Dyshin A.A.¹, Kuzmikov M.S.^{1,2}, Kolker A.M.¹, Kiselev M.G.¹

1 – Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia

2 – Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, Russia

aad@isc-ras.ru

To modify and improve various characteristics of polymers, it is possible to create composites with the addition of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs). However, in order to use SWCNTs as one of the components, it is necessary, first of all, solving the problem of their strong agglomeration.

One of the ways to obtain a large number of individual carbon nanotubes is to prepare a suspension, followed by sonication, centrifugation, and separation of SWCNTs remaining in the agglomerates.

To prepare SWCNT suspensions, various solvents of the class of cyclic amides (lactams) were used. This choice is due to the good dispersing ability of this class of compounds [1].

In this work, we used polymethylmethacrylate (PMMA) with a molecular weight of 996000 g/mol. One of the main advantages of PMMA is its high light transmission. This polymer is used as a structural material in aircraft and mechanical engineering, lighting engineering and medicine.

The process of creating a composite can be carried out by various methods. The classical method using organic solvents and the method based on the use of supercritical fluid technology. Since the lactams that we used are not solvents for PMMA, it is most expedient to carry out impregnation in a supercritical medium. The main advantage of this method is the absence of contamination of the target product with traces of organic solvents.

To obtain a composite, PMMA granules were placed in an autoclave and a SWCNT suspension was added. After sealing, the required temperature and pressure were set. The sample was kept in an autoclave for a day, after which it was cooled in a reactor, the pressure was slowly released, and the resulting composite material was removed and examined.

The obtained results are presented in the report.

The experimental data were obtained using the molecular fluid spectroscopy facility of G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, RAS (unique scientific equipment no. 503933) with the support of the Russian Foundation for Basic Research (projects No. 20-03-00037-a)

1. A. A. Dyshin, O. V. Eliseeva, G. V. Bondarenko, A. M. Kolker, M. G. Kiselev // Russ. J. Phys. Chem. A – 2016. – V. 90. – № 12. – P. 2434-2439.

Сверхкритическая сушка алкогелей нанокристаллической целлюлозы

Дышин А.А.¹, Кузьмиков М.С.^{1,2}, Воронова М.И.¹, Киселев М.Г.¹

1 – Институт химии растворов Российской академии наук, г. Иваново, Россия

2 – Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия
aad@isc-ras.ru

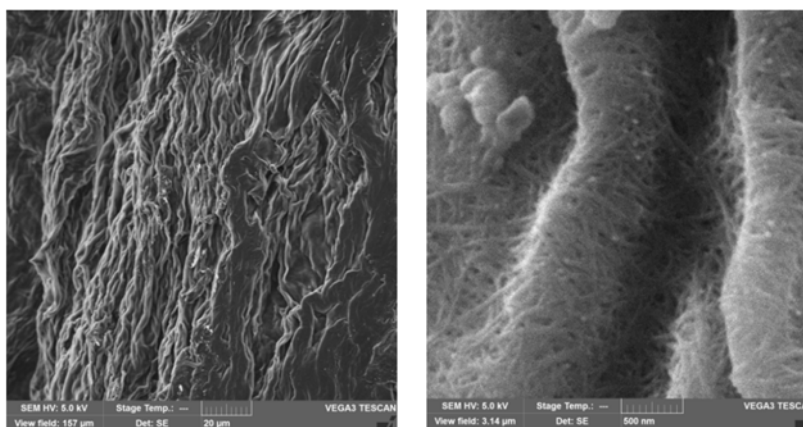
Сверхкритическая сушка является одним из методов синтеза новых перспективных материалов с заранее заданными свойствами. Аэрогели относятся к новому классу материалов полученных с использованием этого метода. Данные материалы представляют собой гели, где жидкость заменена на газ без существенного изменения каркасной трехмерной структуры. Испарение жидкости из пор геля при обычных условиях приводит к разрушению трехмерной структуры из-за возникающих капиллярных явлений, действующих на поверхности раздела фаз жидкость–газ. Особенностью сверхкритической сушки является равенство нулю поверхностного натяжения, что позволяет сохранять структуру пор. Низкотемпературная сверхкритическая сушка основана на постепенном замещении растворителя, находящегося в образце, на диоксид углерода непосредственно в автоклаве. После полного или частичного замещения систему нагревают выше критической температуры диоксида углерода и постепенно сбрасывают давление, одновременно удаляя растворенную в CO₂ жидкость. Одно из преимуществ этого метода является возможность получать аэрогели из материалов с низкой термической стабильностью. К недостаткам низкотемпературной сушки можно отнести большое время, требующееся для замещения растворителя на диоксид углерода, а также, зачастую, необходимость проведения ступенчатой замены растворителя в случае плохой смешиваемости исходного растворителя с диоксидом углерода. Полученные материалы обладают рядом уникальных свойств, среди которых, прежде всего можно отметить низкую плотность, высокую удельную поверхность и высокую пористость.

Нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) – это продукт контролируемого гидролиза целлюлозосодержащего материала. Размеры получаемых частиц НКЦ в зависимости от источника целлюлозы и условий гидролиза обычно варьируются в пределах от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров в длину и примерно от 3 до 50 нм в диаметре. Аспектное отношение (отношение длины к наименьшему поперечному размеру) составляет 10-30 для НКЦ, полученной из хлопковой целлюлозы, и около 70 для НКЦ, полученной из целлюлозы животного происхождения (туницин).

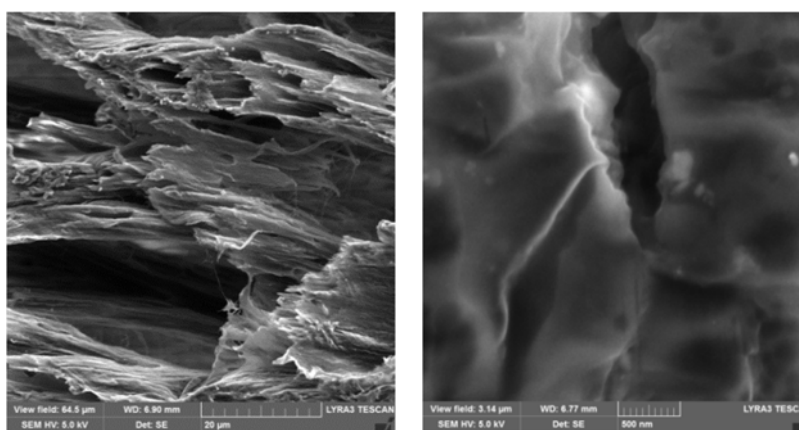
Свойства нанокристаллической целлюлозы – анизотропная форма частиц, высокая механическая прочность, возможность химической модификации поверхностных гидроксильных групп, образование хиральной нематической жидкокристаллической фазы в водных суспензиях и пленках – привлекают большое внимание к НКЦ с точки зрения разработки новых функциональных материалов. Использование НКЦ в составе композита позволяет улучшить механические, оптические, сорбционные свойства или придать композиционным материалам новые качества, например, биоразложение.

Область применения аэрогелей на основе наноцеллюлозы крайне широка: от медицины до электроники. Так же полученные аэрогели можно использовать для создания новых композитных материалов (в том числе биокompозитов с уникальными свойствами) и в качестве прекурсора для получения углеродных аэрогелей.

В данной работе была проведена сушка алкогеля нанокристаллической целлюлозы в среде сверхкритического диоксида углерода. Было продемонстрировано формирование структурированных пористых аэрогелей на основе наноцеллюлозы. Структура полученных аэрогелей исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 1). Получено распределение пор по размерам и измерена удельная поверхность образцов. Проведено сравнение образцов аэрогелей полученных методами лиофильной (сублимационной) и сверхкритической сушки.



(а)



(б)

Рис.1. СЭМ изображения образцов НКЦ, полученных методом сушки в среде сверхкритического диоксида углерода (а) и методом сублимационной сушки (б)

Результаты исследований представлены в докладе.

Работа выполнена на УНУ «Флюид-Спектр» (ИХР РАН) в рамках государственного задания (регистрационный номер 01201260481)

Supercritical drying of nanocrystalline cellulose alcogels

Dyshin A.A.¹, Kuzmikov M.S.^{1,2}, Voronova M.I.¹, Kiselev M.G.¹

1 – *Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia*

2 – *Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, Russia*

aad@isc-ras.ru

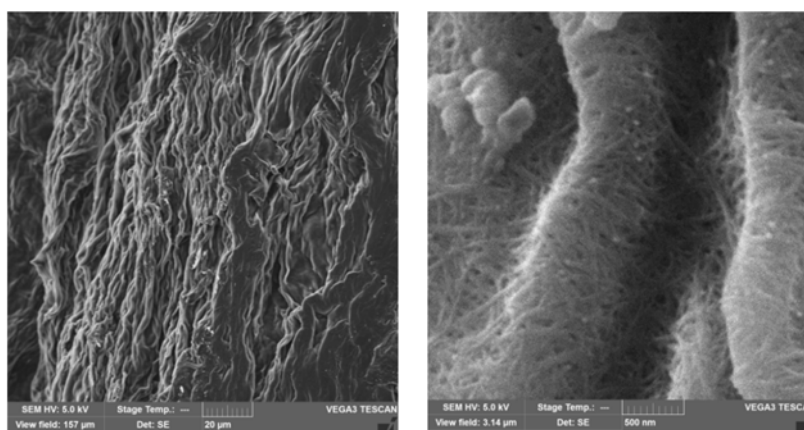
Supercritical drying is one of the methods for synthesizing new advanced materials with predetermined properties. Aerogels belong to a new class of materials obtained using this method. These are substances, where the liquid is replaced by a gas without a significant destruction of the three-dimensional framework structure. Evaporation of liquid from the pores of the gel under normal conditions leads to the destruction of the three-dimensional structure due to the emerging of capillary condensation. A feature of supercritical drying is that the surface tension is equal to zero, which allows keeping the pore structure. Low-temperature supercritical drying is based on the gradual replacement of the solvent in the sample with carbon dioxide directly in the autoclave. After complete or staged replacement, the system is heated above the critical temperature of carbon dioxide and gradually depressurized while simultaneously removing the liquid dissolved in CO₂. One of the advantages of this method is the ability to obtain aerogels from materials with low thermal stability. The disadvantages of low-temperature drying include the long time required to replace the solvent with carbon dioxide, as well as the need for a stepwise replacement of the solvent in case of poor miscibility of this solvent with carbon dioxide. The obtained materials possess a number of unique properties, first of all, low density, high specific surface area and high porosity.

Nanocrystalline cellulose is a product of controlled hydrolysis of cellulose-containing material. The sizes of the resulting NCC particles, depending on the source of cellulose and the conditions of hydrolysis, usually vary from several tens to several hundred nanometers in length and from about 3 to 50 nm in diameter. The aspect ratio (the ratio of length to smallest transverse dimension) is 10-30 for NCC obtained from cotton cellulose, and about 70 for NCC obtained from animal cellulose (tunicin).

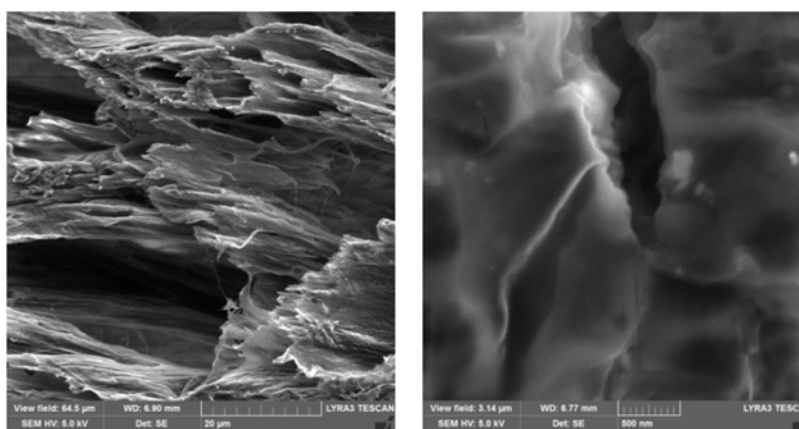
The properties of nanocrystalline cellulose are anisotropic particle shape, high mechanical strength, the possibility of chemical modification of surface hydroxyl groups, the formation of a chiral nematic liquid crystalline phase in aqueous suspensions and films. These properties are attracting great attention to NCC for the development of new functional materials. The use of NCC in the composition of the composite makes it possible to improve the mechanical, optical, and sorption properties or to impart new qualities to composite materials, for example, biodegradation.

The applications of these nanocellulose-based aerogels are numerous, from medicine to electronics. The obtained aerogels can also be used to create new composite materials (including biocomposites with unique properties) and as a precursor for the production of carbon aerogels.

In this work, we carried out the drying of nanocrystalline cellulose alcogel using the supercritical carbon dioxide. The formation of structured porous aerogels based on nanocellulose is demonstrated. The structure of the resulting aerogels was investigated using scanning electron microscopy (Fig. 1). The pore size distribution is obtained and the specific surface of the samples is measured. Comparison of aerogel samples obtained by freeze-drying and supercritical drying is carried out.



(a)



(b)

Fig. 1. SEM images of NCC samples obtained by drying in supercritical carbon dioxide (a) and by freeze drying (b)

The results of the research are presented in the report.

The experimental data were obtained using the molecular fluid spectroscopy facility of G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, RAS (unique scientific equipment no. 503933) as part of a state assignment (registration number 01201260481)

Получение композитных материалов ПММА-BODIPY-ОУНТ в scCO_2

Кузьмиков М.С.^{1,2}, Шерудилло А.С.², Дышин А.А.¹, Антина Л.А.¹, Киселев М.Г.¹

1 – Институт химии растворов Российской академии наук, г. Иваново, Россия

2 – Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново,

Россия

kms@isc-ras.ru

Борфторидные комплексы дипирролилметенов (BODIPY) являются одними из перспективных люминофоров для применения в создании: ограничителей лазерного излучения, температурных датчиков, солнечных элементов, флуоресцентных зондов и маркеров биомолекул, фотосенсибилизаторов и многого другого.

В исследовании спектрально-люминесцентных свойств данных соединений особый интерес представляют различные полимеры, импрегнированные бинарной системой BODIPY-однослойные углеродные нанотрубки. В работе для создания композитного материала использован полиметилметакрилат (ПММА) с молекулярной массой 996000 г/моль. Немаловажной задачей при исследовании данного композита можно считать определение влияния вклада однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и вклада люминофора на люминесцентные свойства их смеси.

Описанные выше композиты получены в среде сверхкритического диоксида углерода (scCO_2). Использование данного метода позволяет точно контролировать процесс импрегнации, за счет изменения параметров состояния (температура, давление) и обеспечить равномерное допирование ОУНТ в структуру полимера.

В результате подбора методики иммобилизации BODIPY-красителя и однослойных углеродных нанотрубок в полимерную матрицу, оптимальным способом оказалась импрегнация ПММА смесью суспензии ОУНТ с BODIPY в scCO_2 . Это позволило избежать агрегации углеродных нанотрубок и сохранения интенсивных люминесцентных свойств люминофора. Подробности методики получения композита ПММА-BODIPY-ОУНТ представлены в докладе.

Структурные и спектральные свойства полученных образцов композитных материалов были исследованы набором физико-химических методов: абсорбционной, флуоресцентной и Рамановской спектроскопии, сканирующей и просвечивающей микроскопии.

Результаты и обсуждение полученных данных представлены в докладе.

Работа выполнена на УНУ «Флюид-Спектр» (ИХР РАН) при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-29-06008 мк и 20-03-00037-а).

Выражаем благодарность МСЦ РАН за предоставленные ресурсы на кластере МВС 100-К.

Obtaining composite materials PMMA-BODIPY-SWCNT in scCO₂

Kuzmikov M.S.^{1,2}, Sherudillo A.S.², Dyshin A.A.¹, Antina L.A.¹, Kiselev M.G.¹

1 – Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia

2 – Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, Russia

kms@isc-ras.ru

Boron fluoride complexes of dipyrrolylmethenes (BODIPY) are one of the promising phosphors for use in the creation of laser radiation limiters, temperature sensors, solar cells, fluorescent probes and biomolecule markers, photosensitizers, and much more.

In the study of the spectral-luminescent properties of these compounds, various polymers impregnated with the binary system BODIPY-single-walled carbon nanotubes are part of greatest interest. In this work, to create a composite material, we used polymethyl methacrylate (PMMA) with a molecular weight of 996000 g/mol. An important task of the study is to determine the influence of the contribution of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) and the contribution of the phosphor on the luminescent properties of their mixture.

The composites described above were obtained in supercritical carbon dioxide (scCO₂). The use of this method makes it possible to accurately control the impregnation process by changing the state parameters (temperature, pressure) and to ensure uniform doping of SWCNTs into the polymer structure.

As a result of the selection of a technique for immobilizing the BODIPY dye and single-walled carbon nanotubes into a polymer matrix, impregnation of PMMA with a mixture of a suspension of SWCNTs with BODIPY in scCO₂ turned out to be the optimal method. This made it possible to avoid the aggregation of carbon nanotubes and to preserve the intense luminescent properties of the phosphor. Details of the method for obtaining the PMMA-BODIPY-SWCNT composite are presented in the report.

The structural and spectral properties of the obtained samples were investigated by a set of physicochemical methods: absorption, fluorescence and Raman spectroscopy, scanning and transmission microscopy.

The results and discussion of the obtained data are presented in the report.

The experimental data were obtained using the molecular fluid spectroscopy facility of G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, RAS (unique scientific equipment no. 503933) with the support of the Russian Foundation for Basic Research (projects No. 18-29-06008 MK and 20-03-00037-a)

We express our gratitude to the MSC RAS for the resources provided on the MBC 100-K cluster.

Определение параметров кинетики процессов сорбции CO₂ методом ¹³C ЯМР спектроскопии

Соборнова В.В.^{1,2}, Дышин А.А.¹, Белов К.В.¹, Киселев М.Г.¹, Ходов И.А.¹,

1 – Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

*2 – Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
sobornova2000@gmail.com*

Одним из перспективных направлений современной фармацевтической химии является создание композиционных материалов на основе полимеров и лекарственных соединений. Например, имплантаты из композитного материала, содержащего ПММА и карбамазепин, являются альтернативой титановым имплантатам, способным уменьшить боль, вызванную сдавливанием базилярной артерии на тройничном нерве [1]. Исследование кинетики процессов, протекающих в полимерной фазе, является одной из важнейших задач в области анализа поведения полимеров в сверхкритическом диоксиде углерода (скCO₂). Решение этих проблем станет ключом к пониманию процессов сорбции полимеров.

Степень насыщения полимерной матрицы зависит от ее остаточного набухания. Изучение кинетических параметров сорбции в полимерах позволяет оценить время, необходимое для достижения равновесной концентрации сверхкритического флюида в порах полимерной матрицы. В данной работе для оценки степени остаточного набухания применялась ¹³C ЯМР спектроскопия высокого давления [2]. Полученные данные о кинетике сорбции скCO₂ в ПММА могут быть использованы для оценки параметров сорбции лекарственных соединений в полимерной матрице.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракты № 01201260481 и № 0120095082), Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 18-29-06008) и Совет по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-662.2021.1.3). Эксперимент по ЯМР-спектроскопии был проведен на уникальной научной установке (<http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/>) Г.А. Институт химии растворов им. Крестова Российской академии наук (ИХХ РАН) (Россия).

Литература:

[1] P. Banczerowski, G. Czigléczi, I. Nyáry, J. Neurosurg, 121 (2014) 1492–1496.

[2] I. Khodov, A. Dyshin, S. Efimov, D. Ivlev, M. Kiselev, J. Mol. Liq. 309 (2020) 113113.

Determination of the kinetics parameters of CO₂ sorption processes by ¹³C NMR spectroscopy

Sobornova V.V.^{1,2}, Dishin A.A.¹, Belov K.V.¹, Kiselev M.G.¹, Khodov I.A.¹

1 – G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia

2 – Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia
sobornova2000@gmail.com

Creating novel composite materials based on polymers and drug-like compounds is a promising field of research. For example, implants made of a composite material containing PMMA and carbamazepine are a good alternative for titanium implants, which may decrease pain caused by compression of basillary arteria on the trigeminal nerve [1]. Investigation of kinetics of processes occurring in the polymer phase is one of the most important problems of studying the behavior of polymers in carbon dioxide (scCO₂) at supercritical parameters of state. Solving these problems may be important for optimization of processes of polymer impregnation. The saturation degree of the polymer matrix depends on its residual swelling; studying kinetic parameters of sorption in polymers allows estimating time necessary for achieving the equilibrium concentration of the supercritical fluid in the pores of the polymer matrix. To estimate the degree of residual swelling, high-pressure [2] ¹³C NMR spectroscopy was applied. Obtained data on the sorption kinetics of scCO₂ in PMMA may be used to estimate the impregnation parameters of drug compounds in a polymer matrix.

Acknowledgement. This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, Russia (contracts No. 01201260481 and No. 0120095082), by the Russian Foundation for Basic Research (MK., grant No. 18-29-06008) and Council for Grants of the President of the Russian Federation, Russia (IK, project MK-662.2021.1.3). The NMR spectroscopy experiment was performed using the molecular fluid spectroscopy facility (<http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/>) of G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (ISC RAS) (Russia).

References:

- [1] P. Banczerowski, G. Czigléczi, I. Nyáry, J. Neurosurg, 121 (2014) 1492–1496.
- [2] I. Khodov, A. Dyshin, S. Efimov, D. Ivlev, M. Kiselev, J. Mol. Liq. 309 (2020) 113113.

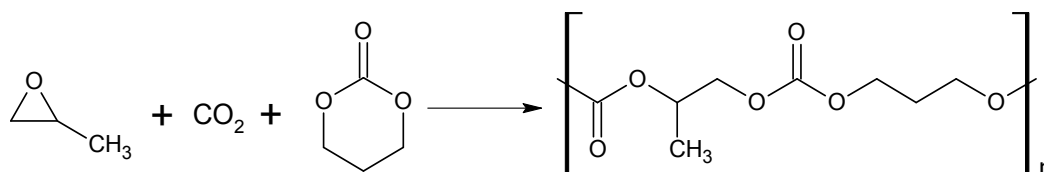
Терполимеры окиси пропилена, CO₂ и триметиленкарбоната

Нысенко З.Н.¹, Саид-Галиев Э.Е.^{1,2}, Бузин М.И.², Никифорова Г.Г.², Ильин М.М.², Глазков А.А.¹,
Беляев Г.А.¹, Сахаров А.М.¹

¹Институт Органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

²Институт Элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
ernestsaidgaliev310@gmail.com

Алифатические поликарбонаты привлекают все большее внимание благодаря их способности к биодegradации, биосовместимости и низкой токсичности. В отличие от сложных полиэфиров в процессе их дегradации не образуется кислых продуктов. Постепенно они становятся важным классом биомедицинских материалов. Политриметиленкарбонат (ПТМК) – один из наиболее изученных биоматериалов. Было установлено, что не только ПТМК, но и его производные и сополимеры обладают свойствами, пригодных для применения в области медицины: при изготовлении хирургических нитей, инженерии мягких тканей, транспортировке лекарственных препаратов, создании пластин для костной фиксации, элементов искусственного кожного покрова и др. В данной работе исследовалась возможность сополимеризации триметиленкарбоната (ТМК) с пропиленоксидом (ПО) и CO₂ с целью синтеза терполимера, содержащего в своей цепи звенья карбонатов различной структуры (пропиленкарбоната и ТМК). Координационно-анионную сополимеризацию проводили в отсутствие органического растворителя. В качестве катализатора использовали адипинат цинка. Продукты полимеризации анализировались методами ¹H и ¹³C ЯМР, ГПХ, ДСК и ТГ.



Было найдено, что продуктами сополимеризации являются аморфные терполимеры высокой молекулярной массы ($M_w = 250 - 300$ kDa). M_w имеет высокие значения уже при небольшом выходе полимера и мало изменяется в течение процесса. Терполимеры характеризуются двумя температурами стеклования, отличными от температуры стеклования полипропиленкарбоната (ППК) ($T_c = 40^\circ$ C) и ПТМК ($T_c = 15^\circ$ C), что свидетельствует в пользу блочной структуры цепи. Увеличение содержания звеньев ТМК в терполимерах повышает их эластичность, температуру деструкции и улучшает механические характеристики. Состав терполимеров зависит как от времени реакции, так и от мольного соотношения ПО/ТМК в исходной смеси. При варьировании мольного соотношения мономеров в исходной смеси синтезирован ряд терполимеров с различным соотношением звеньев ПК и ТМК. Изменение соотношения карбонатных звеньев различной природы в терполимерах дает возможность изменять теплофизические, механические свойства и биодegradацию, что позволит расширить сферу их применения.

Terpolymers of Propylene Oxide, CO₂ and Trimethylene Carbonate

Nysenko Z.N.¹, Said-Galiev E.E.^{1,2}, Buzin M.I.², Nikiforova G.G.², Il'in M.M.², G laskov A A.¹,
Belyaev G.A.¹, Sakharov A.M.¹

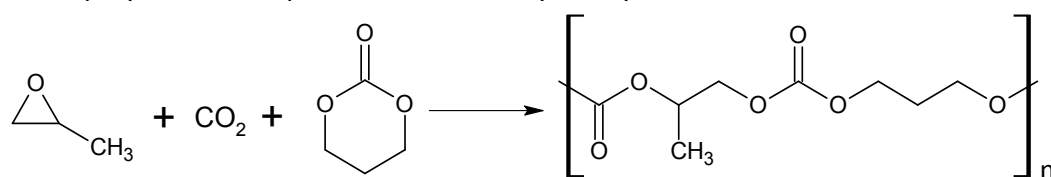
1 - N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the RAS

2 - A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the RAS

E-mail: ernestsaidgaliev310@gmail.com

Aliphatic polycarbonates are attracting increasing attention due to their Biodegradability, biocompatibility, and low toxicity. Unlike polyesters, no acidic products are formed during their degradation. They are gradually becoming an important class of biomedical materials. Polytrimethylene carbonate (PTMC) is one of the most studied biomaterials. It was found that not only PTMC, but also its derivatives and copolymers have properties suitable for use in the field of medicine: in the manufacture of surgical threads, soft tissue engineering, transportation of medicines, creating plates for bone fixation, elements of artificial skin, etc.

In this paper, we investigated the possibility of copolymerization of trimethylenecarbonate (TMK) with propylene oxide (PO) and CO₂ in order to synthesize a terpolymer containing carbonates of various structures (propylene carbonate and TMK) in its chain. Coordination-anionic copolymerization was performed in the absence of an organic solvent. Zinc adipinate was used as a catalyst. The polymerization products were analyzed by ¹H and ¹³C NMR, GPC, DSC, and TG.



It was found that the copolymerization products are amorphous terpolymers of high molecular weight (MW = 250-300 kDa). MW has high values even with a small polymer yield and changes little during the process. Terpolymers are characterized by two glass transition temperatures that differ from the glass transition temperature of polypropylene carbonate (PPK) (TC = 40 °C) and PTMC (TC 15 °C), which indicates the block structure of the chain. Increasing the content of TMK units in terpolymers increases their elasticity, degradation temperature, and improves mechanical characteristics. The composition of terpolymers depends on both the reaction time and the molar ratio of PO/TMK in the initial mixture. By varying the molar ratio of monomers in the initial mixture, a number of terpolymers with different ratios of PC and TMK units were synthesized. Changing the ratio in terpolymers of carbonate units of different nature makes it possible to change the thermophysical, mechanical properties and biodegradation, which will expand the scope of their application.

Acknowledgments. The work was performed under financial support of Ministry of Science and Education of Russian Federation

КОГЕРЕНТНО-ОПТИЧЕСКИЙ ПОДХОД МОРФОФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ДИАГНОСТИКИ МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМ СО СВЕРХКРИТИЧЕСКИМИ ФЛЮИДНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

Исаева Е.А., Исаева А.А., Ушакова О.В., Зимняков Д.А.

*Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.
ул. Политехническая, 77, г. Саратов, 410054, Российская Федерация*

27isaevaea@mail.ru

Мезо-, микро- и нанопористые материалы находят широкое применение в различных областях промышленности, науки и биомедицины. Высокопористые полимерные структуры широко применяются в качестве функциональных мембран, [1-2], в качестве сорбентов, пористых сепараторов и мембранных катализаторов [3], модели таких структур применяются для анализа фильтрующих свойств различных горных пород и грунтов в области геофизики [4].

Функциональные свойства таких многофазных систем определяются как физическими свойствами компонент системы, так и морфологией системы. Канальная взаимосвязанность пор и архитектура рассеивающей матрицы, ее пористость, плотность, дисперсность, форма пор и плотность их распределения влияет на функциональные свойства синтезируемых многофазных систем.

Для биомедицинской инженерии структурные особенности влияют на процессы пролиферации клеток и их распределение в ячейках пористого матрикса, диффузию биоактивных веществ в матрикс, физиологическую активность и жизнеспособность клеток в таких конструкциях, удаление продуктов жизнедеятельности клеток [5-7].

Поэтому в процессе синтеза микро- и наноструктурированных многофазных систем и анализа динамики и кинетики архитектуры рассеивающих матриксов важен контроль характеристик и процессов, влияющих на структурную модификацию трехмерного матрикса. В частности к таким характеристикам и процессам относятся соотношение объемных долей фазовых составляющих высокопористой многофазной системы, динамика формирования локальных нестабильностей в процессе эволюции структуры, массоперенос фазовых составляющих системы, стабильность высокопористой структуры.

К методам получения объективной информации об эволюции архитектуры пористых матриксов можно отнести методы диффузионно-волновой спектроскопии. Подходы на основе динамического рассеяния света позволяют оценивать морфологических изменений пористых структур непосредственно в текущий момент времени в процессе 3D синтеза многофазных систем, в том числе с применением СКФ-технологий, или в процессе эволюции архитектуры деградирующей рассеивающей матрицы системы.

В работе представлены результаты исследования транспортных свойств высокопористых структур и времени корреляции флуктуаций интенсивности многократно рассеянного модельной системой излучения в процессе массопереноса жидкой

составляющей системы с оценкой влияния кинетики двух физических процессов: испарения жидкой компоненты системы и дренажом жидкости по структурным составляющим системы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №[18-29-06024](#).

1. Baker R.W., [Membrane technology and applications], John Wiley and Sons Ltd, New York City, 202-310, (2012).
2. N. Li, Y. Fu, Q. Lu and C. Xiao. Microstructure and Performance of a Porous Polymer Membrane with a Copper Nano-Layer Using Vapor-Induced Phase Separation Combined with Magnetron Sputtering // *Polymers*. 2017. 9. pp. 524-527.
3. Li Z. H., Zhang H. P., Zhang P., Li G. C., Wu Y. P., and Zhou X. D., “Effects of the porous structure on the conductivity of nanocomposite polymer electrolyte for lithiumion batteries”, *J. Membr. Sci.*, 322(2), 416-422 (2008).
4. Prado J.M., Prado G.H.C., Meireles M. A.A., “Scale-up study of supercritical fluid extraction process for clove and sugarcane residue”, *J. Supercritical Fluids*, 56 (3), 231-237 (2011).
5. Mi H.-Y., Jing X., Turng L.-S., “Fabrication of porous synthetic polymer scaffolds for tissue engineering”, *Journal of Cellular Plastics*, 51(2), 165-196 (2014).
6. Nava M.M., Draghi L., Giordano C., Pietrabissa R., “The effect of scaffold pore size in cartilage tissue engineering”, *J.Appl.Biomater.Funct.Mater.*, 14 (3), e223-e229 (2016).
7. Lox Q. L., and Choong C., “Three-Dimensional scaffolds for tissue engineering applications: role of porosity and pore size”, *Tissue Engineering Part B*, 19 (6), 485-502 (2013).

COHERENT-OPTICAL APPROACH OF MORPHOFUNCTIONAL DIAGNOSTICS OF MULTI-PHASE SYSTEMS WITH SUPERCRITICAL FLUID COMPONENTS

Isaeva E.A., Isaeva A.A., Ushakova O.V., Zimnyakov D.A.

Yury Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russian Federation

27isaevaeva@mail.ru

Meso-, micro- and nanoporous materials are widely used in various fields of industry, science and biomedicine. Highly porous polymer is widely used as functional membranes [1-2], as sorbents, porous separators and membrane catalysts [3], the models of such structures are used to analyze the filtering properties of various rocks and soils in the field of geophysics [4].

The functional properties of such multiphase systems are determined by the physical properties of the material components and the morphology of the system. The channel interconnection of the pores and the architecture of the scattering matrix, its porosity, dispersion, pore shape and density of their distribution affect the functional properties of the synthesized multiphase systems.

For the biomedical engineering, the structural features affect the processes of the cell proliferation and the cell distribution in the the porous matrix, the diffusion of bioactive substances into the matrix, the physiological activity and viability of cells in such structures, the removal of waste products of cells [5-7].

Therefore, in the process of synthesizing the micro- and nanostructured multiphase systems and analyzing the dynamics and kinetics of the architecture of scattering matrices, it is important to control the characteristics and processes that affect the structural modification of the three-dimensional matrix. In particular, such characteristics and processes include the ratio of the volume fractions of the phase components of a highly porous multiphase system, the dynamics of the formation of local instabilities during the evolution of the structure, the mass transfer of the phase components of the system, and the stability of a highly porous structure.

The methods for obtaining the objective information on the evolution of the architecture of porous matrices include methods of diffusion-wave spectroscopy. The approaches based on the dynamic light scattering make it possible to evaluate morphological changes in porous structures directly at the current time in the process of 3D synthesis of multiphase systems, including using SCF technologies, or in the process of evolution of the architecture during the degrading of scattering matrix.

The paper presents the results of a study of the transport properties of highly porous structures and the correlation time of intensity fluctuations of the radiation multiply scattered by the model system during the mass transfer of the liquid component of the system with an assessment of the influence of the kinetics of two physical processes: evaporation of the liquid component of the system and drainage of the liquid in the structural components of the system.

This study is supported by the RFBR grant № 18-32-00584.

1. Baker R.W., [Membrane technology and applications], John Wiley and Sons Ltd, New York City, 202-310, (2012).
2. N. Li, Y. Fu, Q. Lu and C. Xiao. Microstructure and Performance of a Porous Polymer Membrane with a Copper Nano-Layer Using Vapor-Induced Phase Separation Combined with Magnetron Sputtering // *Polymers*. 2017. 9. pp. 524-527.
3. Li Z. H., Zhang H. P., Zhang P., Li G. C., Wu Y. P., and Zhou X. D., "Effects of the porous structure on the conductivity of nanocomposite polymer electrolyte for lithiumion batteries", *J. Membr. Sci.*, 322(2), 416-422 (2008).
4. Prado J.M., Prado G.H.C., Meireles M. A.A., "Scale-up study of supercritical fluid extraction process for clove and sugarcane residue", *J. Supercritical Fluids*, 56 (3), 231-237 (2011).
5. Mi H.-Y., Jing X., Turng L.-S., "Fabrication of porous synthetic polymer scaffolds for tissue engineering", *Journal of Cellular Plastics*, 51(2), 165-196 (2014).
6. Nava M.M., Draghi L., Giordano C., Pietrabissa R., "The effect of scaffold pore size in cartilage tissue engineering", *J.Appl.Biomater.Funct.Mater.*, 14 (3), e223-e229 (2016).
7. Lox Q. L., and Choong C., "Three-Dimensional scaffolds for tissue engineering applications: role of porosity and pore size", *Tissue Engineering Part B*, 19 (6), 485-502 (2013).

Моделирование устойчивого роста зародышей пузырей в изотермически вспениваемой системе «полилактид - диоксид углерода»

Ушакова Е.В.¹, Алонова М.В.¹, Зимняков Д.А.^{1,2}

1 – Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., 410054

2 – Институт проблем точной механики и управления РАН, 410028

Katushakova96@yandex.ru

Процесс развития отдельных зародышей пузырей во вспениваемых полимерах при медленном изотермическом сбросе давления пластифицирующего/вспенивающего агента исследован путём анализа экспериментальных данных по вспениванию CO₂-пластифицированного аморфного полилактида [1-3] и теоретического моделирования. При моделировании учитывалось существенно нелинейное поведение изотерм диоксида углерода, заполняющего развивающиеся зародыши, при значениях давления и температуры, близких к критическим. Полученные модельные данные хорошо согласуются с экспериментальными результатами.

Моделирование эволюции зародышей пор на ранней стадии их развития производилось с использованием системы безразмерных уравнений, описывающей динамику расширения одиночного зародыша, заполненного диоксидом углерода:

$$\begin{cases} \frac{d\tilde{R}}{d\tau} = \frac{\tilde{R}}{4} \left(\tilde{P}_{int} - \tilde{P}_{ext} - \frac{\Sigma}{\tilde{R}} \right), \\ \frac{d\tilde{\rho}_{int}}{d\tau} = \frac{\tilde{\rho}_{int}}{3\tilde{R}} \left(\frac{\Xi}{\tilde{R}} - \frac{d\tilde{R}}{d\tau} \right), \\ \tilde{\rho}_{int} = \varphi_T(\tilde{P}_{int}), \end{cases} \quad (1)$$

со следующими начальными условиями: $\tilde{R}(0) = 1$; $\tilde{\rho}_{int}(0) = 1$; $\tilde{P}_{int}(0) = 1$. Безразмерное время τ вводится как $\tau = (P_{int,0}/4\eta) \cdot t$, где $P_{int,0}$ - внутреннее давление в зародыше с критическим радиусом R_c , $\tilde{R} = R/R_c$, $\tilde{P}_{int} = P_{int}/P_{int,0}$, $\tilde{P}_{ext} = P_{ext}/P_{ext,0}$, $\tilde{\rho}_{int} = \rho_{int}/\rho_{int,0}$. Безразмерные параметры Σ и Ξ вводятся следующим образом:

$$\begin{cases} \Sigma = \frac{2\sigma}{R_c P_{int,0}}, \\ \Xi = \frac{\eta}{P_{int,0}} \cdot \frac{KD}{R_c^2}, \end{cases} \quad (2)$$

где σ - поверхностное натяжение границ раздела «полимер – диоксид углерода», η - вязкость полимера, D - коэффициент диффузии диоксида углерода в полимере, K - безразмерный феноменологический коэффициент.

Рисунок 1 иллюстрирует последовательные стадии развития единичного зародыша поры в аморфном D,L-полилактиде, предварительно пластифицированном в атмосфере

сверхкритического диоксида углерода, в процессе медленного квази-изотермического сброса давления. Изменения размера зародыша в зависимости от текущего давления хорошо согласуются с результатами теоретического моделирования с использованием феноменологической модели (1, 2).

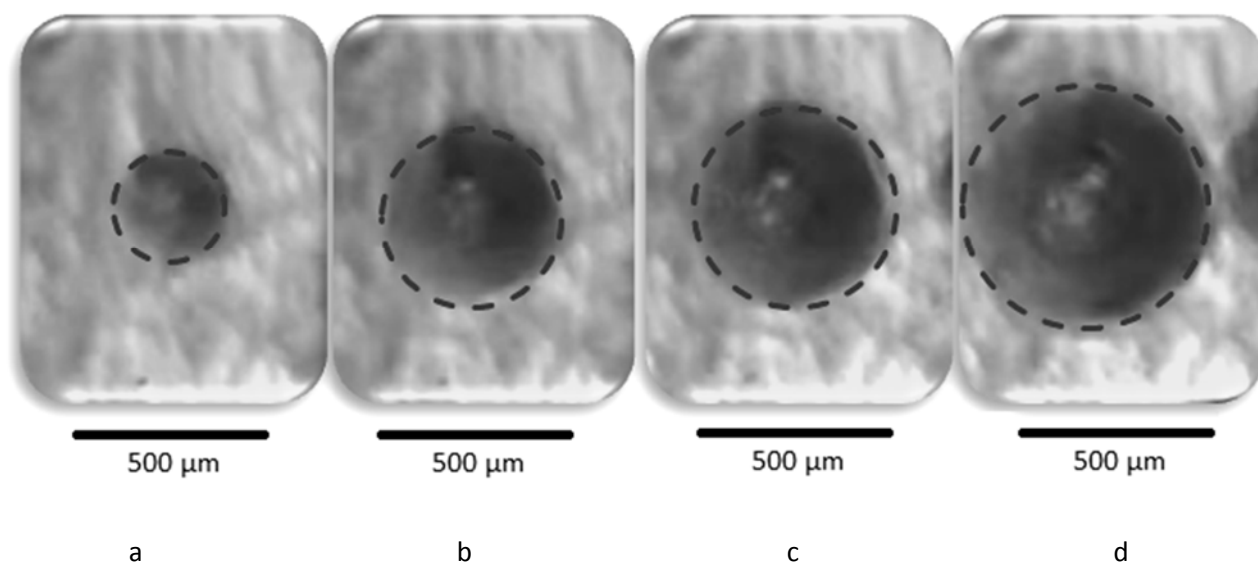


Рис. 1. Динамика стабильного роста одиночного зародыша поры во вспениваемом полилактиде в процессе сброса давления: $P_{ext,0}=11.3$ МПа, $T = 329$ К, а) $P_{ext}=9.05$ МПа, $R=80$ μm, б) $P_{ext}=8.86$ МПа, $R=140$ μm, в) $P_{ext}=8.72$ МПа, $R=160$ μm, г) $P_{ext}=8.53$ МПа, $d=210$ μm.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-06024.

Литература:

- [1] Zimnyakov D.A., Yuvchenko S.A., Isaeva A.A., Isaeva E.A., Tsylin D.V. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2019. 579. 123693.
- [2] Zimnyakov D., Zdrajevsky R., Minaev N., Epifanov E., Popov V., Ushakova O. // Polymers. 2020. 12. 1055.
- [3] Zimnyakov D.A., Epifanov E.O., Kalacheva A.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. 14. 1236–1243.

**Modeling of stable growth of bubble nuclei in an isothermally foamed system
"polylactide - carbon dioxide"**

Ushakova E.V.¹, Alonova M.V.¹, Zimnyakov D.A.^{1,2}

1 – Yury Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia

2 – Precision Mechanics and Control Institute of RAS, Saratov, Russia

Katushakova96@yandex.ru

The expansion of individual bubble embryo in foamed polymers with slow isothermal depressurization of a plasticizing/foaming agent was studied by analyzing experimental data on foaming of CO₂-plasticized amorphous polylactide [1-3] and theoretical modeling. The simulation took into account the essentially nonlinear behavior of the isotherms of carbon dioxide filling the expanding embryos at pressures and temperatures close to critical values. The obtained model data are in good agreement with the experimental results.

Modelling of the evolution of pore embryos at an early stage of their expansion was carried out using a system of dimensionless equations describing the dynamics of expansion of a single embryo filled with carbon dioxide:

$$\begin{cases} \frac{d\tilde{R}}{d\tau} = \frac{\tilde{R}}{4} \left(\tilde{P}_{int} - \tilde{P}_{ext} - \frac{\Sigma}{\tilde{R}} \right), \\ \frac{d\tilde{\rho}_{int}}{d\tau} = \frac{\tilde{\rho}_{int}}{3\tilde{R}} \left(\frac{\Xi}{\tilde{R}} - \frac{d\tilde{R}}{d\tau} \right), \\ \tilde{\rho}_{int} = \varphi_T(\tilde{P}_{int}), \end{cases} \quad (1)$$

with the following initial conditions: $\tilde{R}(0)=1; \tilde{\rho}_{int}(0)=1; \tilde{P}_{int}(0)=1$. The dimensionless time τ is introduced as $\tau = (P_{int,0}/4\eta) \cdot t$, where $P_{int,0}$ is the internal pressure of the fluid in the embryo, which is characterized by the critical radius R_c , $\tilde{R} = R/R_c$, $\tilde{P}_{int} = P_{int}/P_{int,0}$, $\tilde{P}_{ext} = P_{ext}/P_{ext,0}$, $\tilde{\rho}_{int} = \rho_{int}/\rho_{int,0}$. The dimensionless parameters Σ and Ξ are introduced as:

$$\begin{cases} \Sigma = \frac{2\sigma}{R_c P_{int,0}}, \\ \Xi = \frac{\eta}{P_{int,0}} \cdot \frac{KD}{R_c^2}, \end{cases} \quad (2)$$

where σ is the surface tension of interfaces between the polymer and carbon dioxide, η is the dynamic viscosity of the polymer, D is the diffusion coefficient of carbon dioxide in the polymer, and K is the dimensionless phenomenological coefficient.

Figure 1 illustrates sequential stages of expansion of a single pore embryo in the amorphous D,L-polylactide, which was preliminary plasticized in the environment of supercritical carbon dioxide, in the course of the slow quasi-isothermal depressurization. Changes in the embryo size

depending on the current external pressure fairly agree with the results of theoretical modeling carried out using the phenomenological model (1, 2).

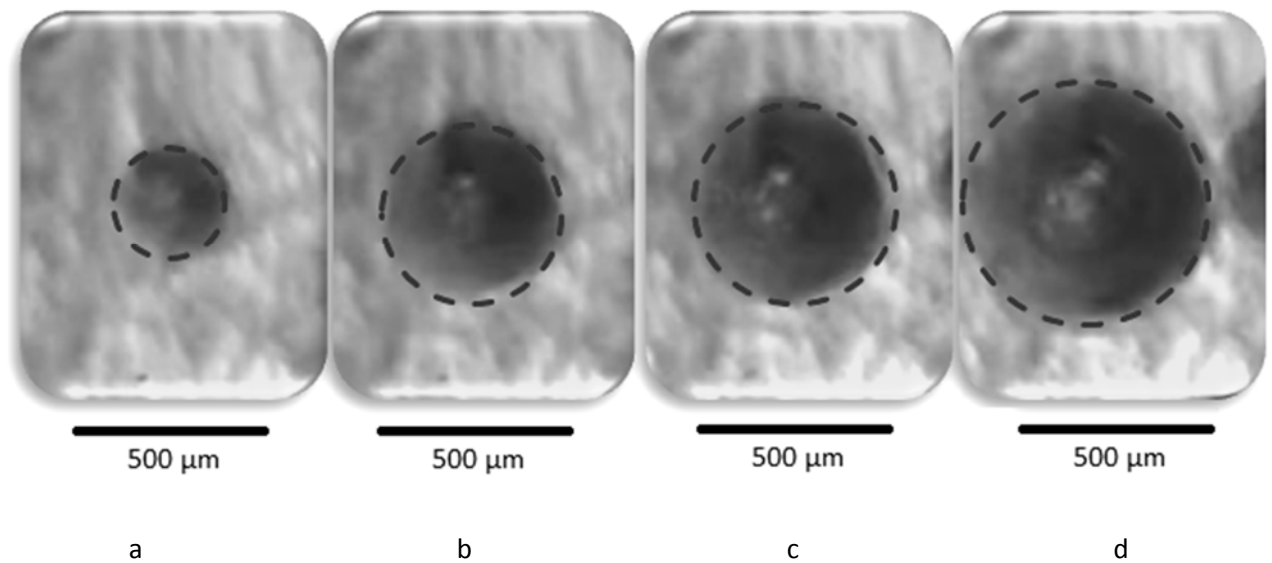


Figure 1. Dynamics of the stable growth of the single pore embryo in the foamed polylactide in the course of depressurization: $P_{ext,0} = 11.3 \text{ MPa}$, $T = 329 \text{ K}$, a) $P_{ext} = 9.05 \text{ MPa}$, $R = 80 \text{ μm}$, b) $P_{ext} = 8.86 \text{ MPa}$, $R = 140 \text{ μm}$, c) $P_{ext} = 8.72 \text{ MPa}$, $R = 160 \text{ μm}$, d) $P_{ext} = 8.53 \text{ MPa}$, $d = 210 \text{ μm}$.

Acknowledgment: This work was done under the financial support of the Russian Foundation for Basic Research, the project № 18-29-06024.

References:

- [1] Zimnyakov D.A., Yuvchenko S.A., Isaeva A.A., Isaeva E.A., Tsypin D.V., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 579 (2019) 123693.
- [2] Zimnyakov D., Zdrajevsky R., Minaev N., Epifanov E., Popov V., Ushakova O., Polymers. 12 (2020) 1055.
- [3] Zimnyakov D.A., Epifanov E.O., Kalacheva A.V. et al., Russ. J. Phys. Chem. B. 14 (2020) 1236–1243.

Оптическая диффузионная диагностика высокопористых СКФ синтезируемых полимерных матриц

Ушакова О.В.¹, Зимняков Д.А.^{1,2}

1 – Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,
Саратов, Россия

2 - Институт проблем точной механики и управления Российской академии наук,
Саратов, Россия
s_sov@rambler.ru

На сегодняшний день актуальными являются разработка и внедрение новых методов диагностики структурных и функциональных свойств СКФ синтезированных материалов в реальном времени. Среди различных методов диагностики структуры вспениваемых полимеров и микроструктурированных дисперсных систем со сверхкритическими флюидными компонентами значительный интерес представляют оптические методы вследствие их дистанционности и высокой чувствительности характеристик рассеянного света к изменениям структурных и динамических характеристик систем на пространственных масштабах порядка длины волны.

В работе рассмотрены некоторые оптические диффузионные технологии, включающие измерения диффузного отражения и пропускания [1], низкокогерентную рефлектометрию, спекл-коррелометрию полного поля [2, 3] и позволяющие установить взаимосвязь между ключевыми параметрами оптической диффузионной диагностики, такими как транспортная длина распространения зондирующего излучения, и структурными характеристиками зондируемых сред.

В результате экспериментальных исследований с использованием методов диффузного пропускания и теоретического анализа оптических транспортных параметров пеноподобных систем был установлен эффект «оптической инверсии» таких объектов при переходе из «мокрого» в «сухое» состояние, влияющий на диагностические параметры системы [4]. Эффект заключается в радикальном изменении механизма многократного рассеяния света в системе (переход от рассеяния пузырьками газа и порами в матрице из конденсированной фазы к рассеянию на каналах Плато-Гиббса и узлах сетки каналов в газовой матрице).

Подход к интерпретации данных с использованием метода низкокогерентной рефлектометрии применительно к анализу структуры пеноподобных полимеров может быть использован в случае малых значений отношения транспортной длины распространения излучения в исследуемой среде к ее толщине.

Экспериментальные исследования пеноподобных систем с использованием метода спекл-коррелометрии полного поля показали высокую чувствительность данного метода к

изменениям в метастабильных и нестабильных пеноподобных системах. В то же время данный подход к диагностике вспененных матриц достаточно прост в реализации.

Рассмотренные оптические диффузионные методы диагностики вспененных полимеров характеризуются высокой эффективностью и обладают потенциалом в части дальнейшего развития.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-06024 мк.

Литература:

- [1] Zimnyakov D.A., Bagratashvili V.N., Yuvchenko S.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. С. 13, 1254–1265.
- [2] Isaeva E.A., Isaeva A.A., Zimnyakov D.A. // Proc. SPIE 11066. 2019. P. 110660Z.
- [3] Zimnyakov D.A., Chekmasov S.P., Ushakova O.V., Isaeva E.A., Bagratashvili V.N., Yermolenko S.B.// Applied optics. 2014. V. 53(10). P. B12-B21.
- [4] Zimnyakov D.A., Yuvchenko S.A., Isaeva A.A., Isaeva E.A., Ushakova O.V. // Optics and Spectroscopy. 2018. V. 125(5). P. 795–802.

Optical diffusion diagnostics of highly porous SCF synthesized polymer matrices

Ushakova O.V.¹, Zimnyakov D.A.^{1,2}

1-Yury Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia

*2 - Institute of Precision Mechanics and Control of Russian Academy of Sciences, Saratov, Russia
s_sov@rambler.ru*

Today, the development and implementation of new methods for diagnosing the structural and functional properties of the SCF of synthesized materials in real time are relevant. Among the various methods for diagnosing the structure of expandable polymers and microstructured dispersed systems with supercritical fluid components, optical methods are of considerable interest due to their distance and high sensitivity of scattered light characteristics to changes in the structural and dynamic characteristics of systems on spatial scales of the order of the wavelength.

The paper considers some optical diffusion technologies, including measurements of diffuse reflection and transmission [1], low-coherence reflectometry, full-field speckle correlometry [2, 3] and allowing to establish the relationship between the key parameters of optical diffusion diagnostics, such as the transport length of propagation of probing radiation, and the structural characteristics of the probed media.

As a result of experimental studies using diffuse transmission methods and theoretical analysis of the optical transport parameters of foam-like systems, the effect of «optical inversion» of such objects during the transition from a «wet» to a «dry» state was established, which affects the diagnostic parameters of the system [4]. The effect consists in a radical change in the mechanism of multiple scattering of light in the system (transition from scattering by gas bubbles and pores in the matrix from the condensed phase to scattering by the Plateau-Gibbs channels and nodes of the channel grid in the gas matrix).

The approach to data interpretation using the low-coherence reflectometry method as applied to the analysis of the structure of foam-like polymers can be used in the case of small values of the ratio of the transport propagation length of radiation in the medium under study to its thickness.

Experimental studies of foam-like systems using the full-field speckle-correlometry method have shown the high sensitivity of this method to changes in metastable and unstable foam-like systems. At the same time, this approach to diagnostics of foamed matrices is quite simple to implement.

The considered optical diffusion methods for diagnostics of foamed polymers are characterized by high efficiency and have potential for further development.

Благодарности: This work was supported by the Russian Science Foundation, grant 14-13-12345 № 18-29-06024 мк.

Литература:

- [1] Zimnyakov D.A., Bagratashvili V.N., Yuvchenko S.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. С. 13, 1254–1265.
- [2] Isaeva E.A., Isaeva A.A., Zimnyakov D.A. // Proc. SPIE 11066. 2019. P. 110660Z.
- [3] Zimnyakov D.A., Chekmasov S.P., Ushakova O.V., Isaeva E.A., Bagratashvili V.N., Yermolenko S.B.// Applied optics. 2014. V. 53(10). P. B12-B21.
- [4] Zimnyakov D.A., Yuvchenko S.A., Isaeva A.A., Isaeva E.A., Ushakova O.V. // Optics and Spectroscopy. 2018. V. 125(5). P. 795–802.

Противоточная СКФЭ S- и N-содержащих соединений из водно-полимерных растворов

Соловьева С.В.^{1,3}, Соловьев В.О.¹, Костенко М.О.^{1,2}, Паренаго О.О.^{1,2}, Вошкин А.А.^{1,3}

1 - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

2 - Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

3 - МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

svo@iqic.ras.ru

К числу «зеленых» технологий относится жидкость-жидкостная экстракция с использованием водорастворимых полимеров, которая приобретает все большую актуальность в процессах извлечения, разделения и концентрирования органических [1, 2] и неорганических соединений [3, 4]. Так, нами было изучено межфазное распределение тиофена в системе полиэтиленгликоль 400 (ПЭГ-400) – гексан – вода, хинолина и индола в системе поливинилпирролидон 3500 (ПВП-3500) – гексан – вода. Было установлено, что ПЭГ-400 и ПВП-3500 обладают эффективными экстракционными свойствами в процессах извлечения серо- и азотсодержащих соединений из гексана.

Одной из технологических сложностей является реэкстракция целевых соединений из водно-полимерных растворов. Инструментом решения данной проблемы выступают сверхкритические (СК) технологии. Углекислый газ является самым популярным флюидом поскольку он дешевый, легкодоступный и обладает большой растворяющей способностью [5, 6]. Нами была изучена экстракция тиофена, хинолина и индола из водно-полимерных растворов в статическом режиме при помощи диоксида углерода в сверхкритическом флюидном состоянии. Было установлено, что СК-СО₂ обладает эффективными экстракционными свойствами.

Вопрос масштабирования занимает ключевое место во внедрении разработанной технологии в крупномасштабное производство. Для этого нами были проведены экспериментальные исследования разработанного процесса очистки водно-полимерных растворов от серо- и азотсодержащих соединений с использованием противоточной сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ). Были установлены количественные характеристики процесса экстракции и оптимальные параметры существования флюида.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-06070.

Литература:

[1] Solov'ev V. O., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. No. 5. P. 894-899.

[2] Zakhodyaeva Y. A., Solov'ev V. O., Zinov'eva I. V., Rudakov D. G., Timoshenko A. V., Voshkin A. A. Theor. Found. Chem. Eng. 2019. Vol. 4. No. 53. P. 550.

- [3] Fedorova M. I., Levina A. V., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. Vol. 54. No. 4. P. 604.
- [4] Fedorova M. I., Zakhodyaeva Y. A., Zinov'eva I. V. Voshkin, A. A. *Russ. Chem. Bull.* 2020. Vol. 69. No 7. P. 1344.
- [5] Houg P., Murakami Y., Shimoyama Y. J. *Supercrit. Fluids.* 2020. V. 163. Article 104885.
- [6] Jan H. S., Wang W. C. *Sep. Purif. Technol.* 2020. Vol. 242. Article 116781.

Counter-current SCFE of S- and N-containing compounds from water-polymer solutions

Solov'eva S.V.^{1,3}, Solov'ev V.O.¹, Kostenko M.O.^{1,2}, Parenago O.O.^{1,2}, Voshkin A.A.^{1,3}

1 - Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia

2 - Lomonosov Moscow State University, Chemical Department, Moscow, Russia

3 - MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

svo@igic.ras.ru

Among the "green" technologies is liquid-liquid extraction using water-soluble polymers, which is becoming increasingly important in the processes of extraction, separation and concentration of organic [1, 2] and inorganic compounds [3, 4]. Thus, we studied the interphase distribution of thiophene in the system polyethylene glycol 400 (PEG-400) – hexane – water, quinoline and indole in the system polyvinylpyrrolidone 3500 (PVP-3500) – hexane – water. It was found that PEG-400 and PVP-3500 have effective extraction properties in the processes of extracting sulfur and nitrogen-containing compounds from hexane.

One of the technological difficulties is the re-extraction of target compounds from water-polymer solutions. Supercritical (SC) technologies are a tool for solving this problem. Carbon dioxide is the most popular fluid because it is cheap, readily available and has a high dissolving power [5, 6]. We have studied the static extraction of thiophene, quinoline and indole from aqueous-polymer solutions using carbon dioxide in a supercritical fluid state. It was found that SC-CO₂ has effective extraction properties.

The issue of scaling occupies a key place in the implementation of the developed technology in large-scale production. For this, we carried out experimental studies of the developed process of purification of aqueous-polymer solutions from sulfur and nitrogen-containing compounds using countercurrent supercritical fluid extraction (SCFE). The quantitative characteristics of the extraction process and the optimal parameters for the existence of the fluid were established.

Acknowledgment. The reported study was funded by RFBR according to the research project № 18-29-06070.

References:

- [1] Solov'ev V. O., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. No. 5. P. 894-899.
- [2] Zakhodyaeva Y. A., Solov'ev V. O., Zinov'eva I. V., Rudakov D. G., Timoshenko A. V., Voshkin A. A. Theor. Found. Chem. Eng. 2019. Vol. 4. No. 53. P. 550.
- [3] Fedorova M. I., Levina A. V., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. Theor. Found. Chem. Eng. 2020. Vol. 54. No. 4. P. 604.
- [4] Fedorova M. I., Zakhodyaeva Y. A., Zinov'eva I. V. Voshkin, A. A. Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. No 7. P. 1344.
- [5] Hung P., Murakami Y., Shimoyama Y. J. Supercrit. Fluids. 2020. V. 163. Article 104885.
- [6] Jan H. S., Wang W. C. Sep. Purif. Technol. 2020. Vol. 242. Article 116781.

Агломерация молекул кониферилового спирта в водных растворах при нормальных и сверхкритических условиях

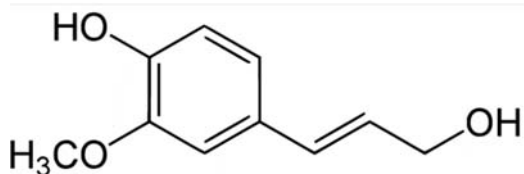
Богдан Т.В.^{1,2}, Петренко В.Е.³, Одинцова Е.Г.³, Антипова М.Л.³, Богдан В.И.^{2,1}

1 – Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

2 – ФГУБОУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

3 – ФГУБОУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

chemist2014@yandex.ru



Кониферильный спирт (КС) является основным мономерным звеном хвойного лигнина. Одним из перспективных способов переработки лигнина, активно исследуемых в настоящее время, является его деполимеризация в суб- и сверхкритической

воде. Выявление закономерностей химической трансформации лигнина в фенол и его производные (метоксифенол (гваякол), кониферильный спирт и другие лигнолы), а также установление структуры и термодинамической устойчивости водно-фенольных растворов являются актуальными задачами фундаментального исследования лигнина и его практического использования. В настоящее время основным источником информации о структуре реакционной среды в нормальных и сверхкритических условиях является компьютерное моделирование, которое позволяет получить информацию о структурных и динамических особенностях водно-органических растворов на молекулярном уровне. В настоящей работе представлены результаты молекулярно-динамического моделирования (в классическом варианте) структуры водных растворов кониферильного спирта в NVT-ансамбле при концентрации растворенного вещества 2 масс. % и плотностях, отвечающих нормальным ($T = 298 \text{ K}$, $p = 0,1 \text{ МПа}$) и сверхкритическим ($T = 673 \text{ K}$, $p = 23 \text{ МПа}$) условиям состояния растворителя. Установлено, что при нормальных условиях в рассматриваемой системе все молекулы КС объединяются в единый агломерат (глобулу) (рис. 1, а).

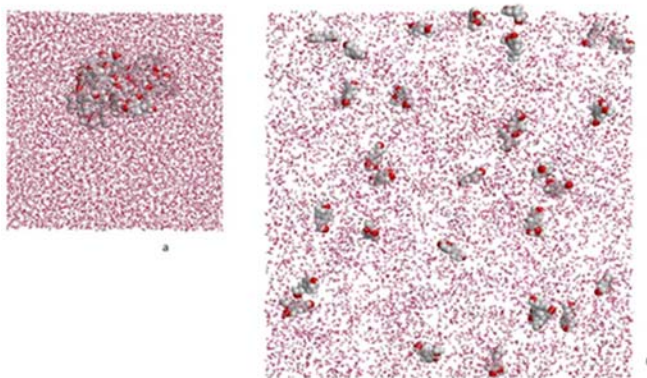


Рис. 1. Вид расчетной ячейки: а – для нормальных условий, б – для сверхкритических.

Молекулы кониферилового спирта представлены в объемном виде.

Глобула из молекул КС представляет собой динамическое образование: происходит процесс набухания глобулы за счет вхождения отдельных молекул воды между молекулами КС, в процессе моделирования наблюдается временный отрыв 2-4 молекул КС от поверхности глобулы с последующим присоединением. Получено, что внутри агломерата молекулы КС объединяются водородными связями друг с другом и одиночными молекулами воды, входящими в агломерат.

В сверхкритических условиях в структуре водно-органического раствора преобладают одиночные молекулы КС (рис. 1,б)

В расчетной работе [1] изучали водные растворы малых молекул, содержащих функциональные фрагменты природного лигнина (этанола, фенола и гваякола) и было показано, что выявленные тенденции в строении водных растворов молекул этанола, фенола и гваякола коррелируют с экспериментальными данными по химической трансформации данных соединений. Так, молекулы этилового спирта, находящиеся в водной оболочке при нормальных условиях, при переходе в сверхкритические условия остаются в водном окружении, что в условиях эксперимента способствует их быстрому расщеплению молекулами воды. Ароматические фенол и гваякол проявляют тенденцию к образованию агломератов, и при попытке газификации данных соединений сверхкритической водой происходит преимущественное образование продуктов их конденсации. Сопоставляя полученные результаты с данными работы [1], мы видим, что при нормальных условиях агломерация молекул КС, по сравнению с фенолом и гваяколом, выражена значительно (для последних максимальный размер кластера в нормальных условиях достигал 5–6 молекул), а в сверхкритических условиях системы ведут себя одинаково.

Наша работа представляет интерес для многочисленных экспериментальных исследований закономерностей взаимодействия органических соединений со сверхкритической водой [2]. В частности, изучение процессов сольватации мономерных звеньев лигнина способствует пониманию процессов их дальнейшей химической трансформации.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №18-29-06072.

Литература:

- [1] Алексеев Е.С., Богдан Т.В. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2020. Т.15. №1. С.103-111.
[2] Федяева О.Н., Востриков А.А. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2012. Т.7. №1. С.64-88.

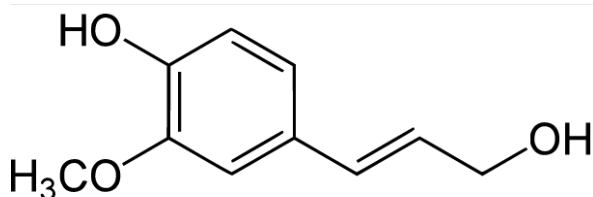
Agglomeration of coniferyl alcohol molecules in aqueous solutions under normal and supercritical conditions

Bogdan T.V.^{1,2}, Petrenko V.E.³, Odintsova E.G.³, Antipova M.L.³, Bogdan V.I.^{2,1}

1 – Faculty of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow

2 – N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow

3 – G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo
 chemist2014@yandex.ru



Coniferyl alcohol (CA) is the main monomer unit of coniferous lignin. One of the promising methods for processing lignin, which is currently being actively studied, is its depolymerization in sub- and supercritical water. The identification of the regularities of the chemical

transformation of lignin into phenol and its derivatives (methoxyphenol (guaiacol), coniferyl alcohol and other lignols), as well as the establishment of the structure and thermodynamic stability of aqueous phenolic solutions are urgent problems of fundamental research of lignin and its practical use. At present, the main source of information on the structure of the reaction medium under normal and supercritical conditions is computer simulation, which allows one to obtain information on the structural and dynamic characteristics of aqueous-organic solutions at the molecular level. This work presents the results of molecular dynamics modeling (in the classical version) of the structure of aqueous solutions of coniferyl alcohol in the NVT-ensemble at a solute concentration of 2 wt. % and densities corresponding to normal ($T = 298$ K, $p = 0.1$ MPa) and supercritical ($T = 673$ K, $p = 23$ MPa) conditions of the solvent state. It was found that under normal conditions in the system under consideration, all CA molecules are combined into a single agglomerate (globule) (Fig. 1, a).

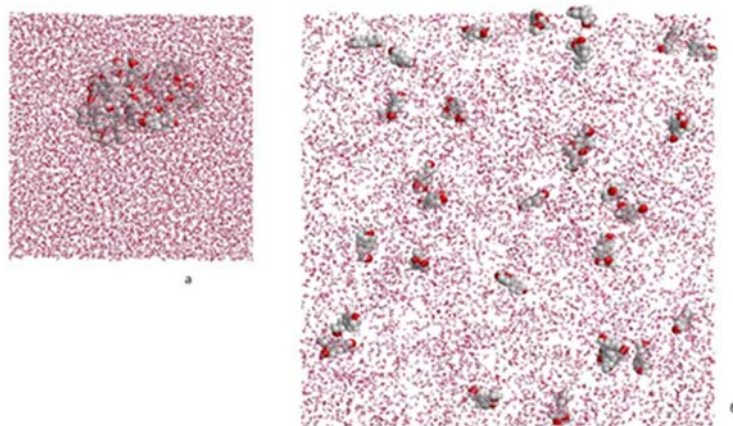


Fig. 1. Model box: a - for normal conditions, b – for supercritical conditions. Coniferyl alcohol molecules are presented in bulk form.

A globule of CA molecules is a dynamic unit: the process of globule swelling occurs due to the entry of individual water molecules between the CA molecules; during the simulation, a temporary detachment of 2-4 CA molecules from the globule surface with subsequent attachment is observed. It was found that within the agglomerate, the CA molecules are combined by hydrogen bonds with each other and with single water molecules included in the agglomerate.

Under supercritical conditions, single CA molecules prevail in the structure of an aqueous-organic solution (Fig. 1, b).

In a theoretical work [1], aqueous solutions of small molecules containing functional fragments of natural lignin (ethanol, phenol, and guaiacol) were studied and it was shown that the revealed trends in the structure of aqueous solutions of ethanol, phenol, and guaiacol molecules correlate with experimental data on the chemical transformation of these compounds. Thus, the molecules of ethyl alcohol, which are in the water shell under normal conditions, during the transition to supercritical conditions remain in the aqueous environment, which under the experimental conditions contributes to their rapid splitting by water molecules. Aromatic phenol and guaiacol tend to form agglomerates, and when trying to gasify these compounds with supercritical water, their condensation products are predominantly formed. Comparing the results obtained with the data of [1], we see that under normal conditions the agglomeration of CA molecules, in comparison with phenol and guaiacol, is significantly expressed (for the latter, the maximum cluster size under normal conditions reached 5–6 molecules), and under supercritical conditions the systems behave the same.

Our work is of interest for numerous experimental studies of the regularities of the interaction of organic compounds with supercritical water [2]. In particular, the study of the processes of solvation of lignin monomer units contributes to the understanding of the processes of their further chemical transformation.

Acknowledgments: The work was carried out with the financial support of the RFBR, project No. 18-29-06072.

Literature:

[1] Alekseev E.S., Bogdan T.V. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2020. V. 14. P.1217–1224.

[2] Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2012. V. 6. P.844–860.

Радикальное нитрование углеводов и оксиранов оксидом азота (IV) в среде CO₂

Харченко А.К., Иванов Р.Е., Жарков М.Н., Злотин С.Г.
Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
mnzharkov@ioc.ac.ru

Впервые проведены реакции нитрования алканов, алкенов и их производных в среде сжиженного и сверхкритического диоксида углерода (ж-CO₂ и ск-CO₂), а также изучено влияние основных параметров процесса на состав и выход нитропродуктов.

Показано, что действие N₂O₄ на октен-1 (**1**) в среде ск-CO₂ приводит к образованию 1,2-динитрооктана (**2**) и 1-нитрооктан-1-ил-2-нитрита (**3**) в соотношении 9:10 (Схема 1). Реакция протекает в течение нескольких минут после чего количество и состав продуктов не меняются. Варьирование температуры (35-80°C), порядка смешения реагентов и их концентрации также не существенно влияют на результат процесса.

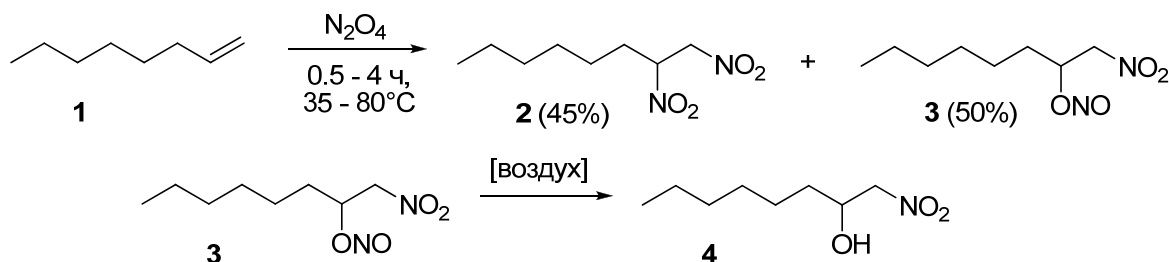


Схема 1. Радикальное нитрование октена-1 под действием N₂O₄ в ск-CO₂

Образующийся нитронитрит (**3**) при стоянии на воздухе гидролизуется до соответствующего нитроспирта (**4**). По-видимому, при повышенной температуре в среде ск-CO₂ молекула N₂O₄ гомолитически распадается на два устойчивых радикала NO₂[·], первый из которых атакует терминальный атом алкена **1**. Образующийся нитроалкильный радикал связывается со второй частицей ·NO₂ по атому N или O с образованием смеси продуктов **2** и **3**, а затем **2** и **4**.

В аналогичных условиях в реакцию с N₂O₄ вступают стирол, 1-метилстирол и 1,5-циклооктадиен, давая смеси соответствующих динитросоединений и нитроспиртов при высоких значениях конверсии субстратов.

При температуре ниже 15°C нитрование октена-1 в сжиженном CO₂ идет по другому пути. В этом случае происходит гетеролитический распад тетраоксида диазота и атакующей частицей является катион нитрозония – NO⁺. В результате с высоким выходом образуется 1-нитрокси-2-нитрозооктан (**5**), который при нагревании до комнатной температуры перегруппировывается в соответствующий оксим (**6**).

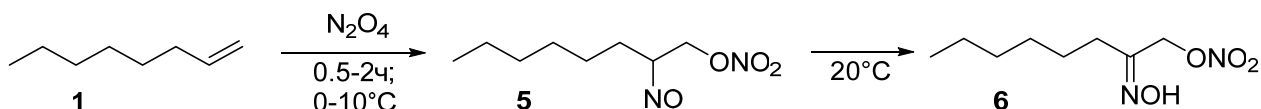


Схема 2. Ионное нитрование октена-1 под действием N₂O₄ в жидком CO₂

Близкими аналогами алкенов в реакциях радикального нитрования являются оксираны. Так, в результате радикального нитрования NO_2 терминального оксирана (**7**) при 35-80 °С образуется смесь 1-нитрокси-2-нитрооктана (**8**) и 2-нитрокси-1-нитрооктана (**9**) в соотношении 1:0.6 (Схема 3). Конверсия исходного соединения составляет более 90%.

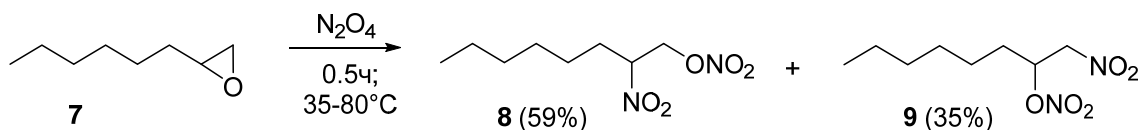


Схема 3. Радикальное нитрование оксирана **7** в среде sc-CO_2

Возможность нитрования алканов в предложенных условиях продемонстрирована на примере циклогексана (**10**). Основным продуктом реакции является нитроциклогексан **11** – ценный полупродукт органического синтеза, который образуется с селективностью более 80% при использовании минимального (10%) избытка N_2O_4 в присутствии катализатора – N-гидроксид фталимида или сукцинимиды. (Схема 4).

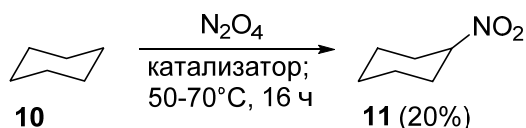


Схема 4. Радикальное нитрование циклогексана под действием N_2O_4 в sc-CO_2

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения sc-CO_2 как экологичной среды для проведения реакций радикального C-нитрования углеводородов и оксиранов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 20-73-00230).

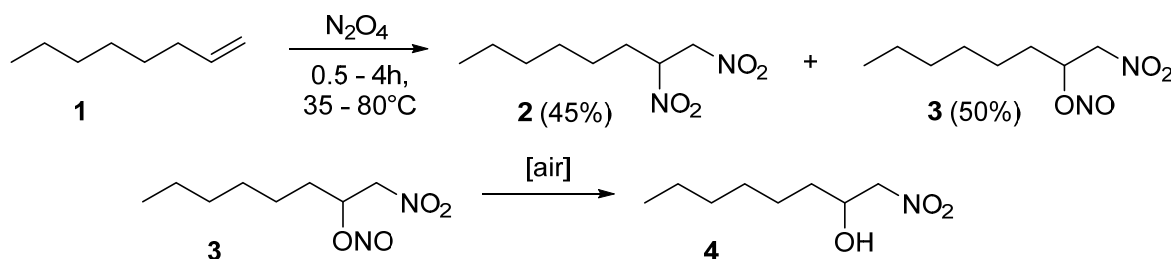
Radical nitration of hydrocarbons and oxiranes with dinitrogen tetroxide in CO₂ media

Kharchenko A.K., Ivanov R.E., Zharkov M.N., Zlotin S.G.
N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences

mzharkov@ioc.ac.ru

For the first time, the reactions of nitration of alkanes, alkenes, and their derivatives in the medium of liquefied or supercritical carbon dioxide (liq-CO₂ and sc-CO₂) were carried out, and the influence of the main parameters of the process on the composition and yield of nitro products was studied.

It was shown that octene-1 (**1**) under the action of N₂O₄ in a sc-CO₂ medium almost quantitatively transforms into the mixture of 1,2-dinitrooctane (**2**) and 1-nitrooctanyl-2-nitrite (**3**) in a ratio of 9:10 (Scheme 1). The reaction proceeds for several minutes after which the quantity and composition of the products do not change. Variations of the temperature (35-80 °C), the order of mixing the reagents and their concentration also do not significantly affect the result of the process.

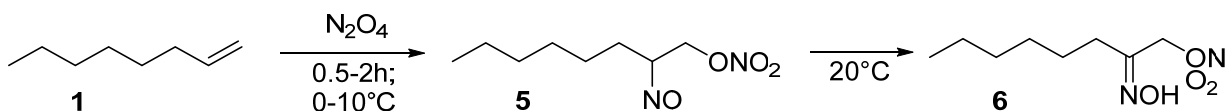


Scheme 1. Radical nitration of octene-1 under the action of N₂O₄ in sc-CO₂

The resulting nitronitrite (**3**) upon standing in air is hydrolyzed to the corresponding nitroalcohol (**4**). Apparently, at an elevated temperature in a sc-CO₂ medium, the N₂O₄ molecule undergoes the homolytic decomposition into two stable NO₂-radicals, the first of which attacks the terminal alkene atom of **1**. The resulting nitroalkyl-radical binds with the second NO₂ particle via the N or O atom to form a mixture of products **2** and **3**, and then **2** and **4**.

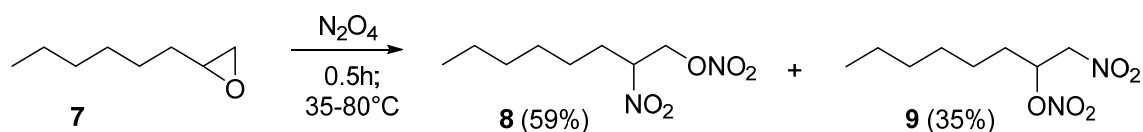
Under similar conditions, styrene, 1-methylstyrene, and 1,5-cyclooctadiene react with N₂O₄, giving mixtures of the corresponding dinitro compounds and nitroalcohols with high conversion of the substrates.

The nitration of 1-octene in liquefied CO₂ medium at temperatures below 15°C follows a different path. In this case, heterolytic decomposition of dinitrogen tetroxide occurs and the attacking particle is the nitrosonium cation – NO⁺. As a result, 1-nitroso-2-nitrooctane (**5**) is formed in a high yield. Then it rearranges into the corresponding oxime (**6**) being heated to room temperature.



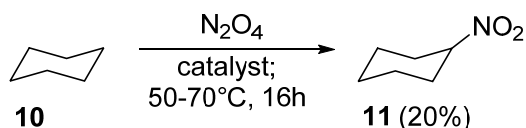
Scheme 2. Ionic nitration of octene-1 under the action of N₂O₄ in liquid CO₂

Oxiranes are close analogs of alkenes in radical nitration reactions. Thus, the radical nitration of terminal oxirane (**7**) with NO_2 at 35-80°C in sc-CO_2 medium leads to the mixture of 1-nitroso-2-nitrooctane (**8**) and 2-nitroso-1-nitrooctane (**9**) with 1:0.6 ratio (Scheme 3). The conversion of the starting compound is over 90%.



*Scheme 3. Radical nitration of oxirane **7** in sc-CO_2*

The possibility of nitration of alkanes under the proposed conditions was demonstrated by the example of cyclohexane (**10**). The main product of the reaction is nitrocyclohexane **11** – a valuable intermediate in organic synthesis. It is formed with more than 80% selectivity at the minimum excess of N_2O_4 (10%) used in the presence of the catalyst – N-hydroxide of phthalimide or succinimide. (Scheme 4).



Scheme 4. Radical nitration of cyclohexane with N_2O_4 in sc-CO_2

The obtained results indicate that sc-CO_2 is a promising, environmentally friendly medium for carrying out the hydrocarbons and oxiranes radical C-nitration processes.

Acknowledgments. The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (project 20-73-00230).

Образование соединений и фаз при обработке сверхкритическим водным флюидом предшественников оксидных Sr(Ba)/Al₂O₃ катализаторов окислительной конденсации метана

Васютин П.Р.^{1,2}, Ивакин Ю.Д.³, Гордиенко Ю.А.², Лагунова Е.А.², Шашкин Д.П.², Синев М.Ю.²

1 – МИРЭА, 119454, пр. Вернадского, 78, Москва, Россия

2 – ФИЦ ХФ РАН, 119991, ул. Косыгина, 4, Москва, Россия

3 – МГУ, Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, Россия

E-mail: vasyтинpavel@yandex.ru

Окислительная конденсация метана (ОКМ) — это перспективный способ получения этана и этилена напрямую из метана, минуя стадию образования синтез-газа. Ключевым этапом создания технологии ОКМ является разработка активного и селективного катализатора, который должен быть стабильным в жестких условиях (температура >800 °С).

В литературе описано большое число катализаторов ОКМ [1]. К числу наиболее эффективных относятся системы, содержащие оксиды щелочноземельных (ЩЗЭ) и редкоземельных элементов (РЗЭ), их композиции различного состава [2] и соединения с оксидами других элементов, например, титана [3]. В процессе их синтеза важно добиться оптимального взаимодействия между составляющими, являющимися как активными компонентами, так и относительно инертным носителем, обеспечивающим оптимальное функционирование системы. Ввиду высокой реакционной способности оксидов ЩЗЭ и РЗЭ по отношению ко многим оксидам других элементов, задача синтеза систем оптимального состава и морфологии является сложной.

Обработка материалов в водных флюидах (ВФ) — один из перспективных методов получения гетерогенных катализаторов, в том числе сложных оксидных систем [4]. Скорость и направление превращений отдельных компонентов системы в условиях такой обработки иные, чем при термическом нагреве. Кроме того, имеется большее число регулируемых параметров (помимо температуры – плотность и состав водного флюида, использование модифицирующих добавок). В результате появляется возможность направленного и контролируемого синтеза определённых соединений и структур.

В данной работе рассматривается синтез многокомпонентных систем, содержащих оксиды ЩЗЭ (Sr и Ba) и РЗЭ (La), а также оксиды алюминия и титана. В частности, изучена возможность селективного синтеза титанатов различного химического и фазового состава, нанесённых на оксид алюминия оптимизированной морфологии.

Предшественники катализаторов готовили методом пропитки коммерческих образцов γ -Al₂O₃, прошедших различную предварительную обработку, растворами солей Sr и Ba. В качестве предшественника оксида титана использовали (изо-С₃Н₇О)₄Ti. Обработку в ВФ различной плотности проводили в герметичных автоклавах при различных температурах как ниже, так и выше критической точки воды (374°С).

Показано, что химический состав и структуру двойных систем "оксид ЩЗЭ – Al₂O₃" 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 катализатора, воздействие ВФ приводит либо к изменению только носителя – образованию различных оксидных и гидроксидных форм от Al(OH)₃ (бёмита) до α-Al₂O₃ (корунда), либо к синтезу алюминатов ЩЗЭ различного состава. Примеры такого рода представлены в Таблице.

Установлено, что с использованием обработки в ВФ в сочетании с термическим синтезом возможно селективное получение титанатов ЩЗЭ в системах с избытком оксида алюминия, имеющего высокую реакционную способность в отношении образования соответствующих алюминатов. В частности, варьированием условий синтеза удалось получить различные модификации титаната бария BaTiO₃, что открывает перспективы направленного синтеза систем с заданными свойствами.

Установлены соотношения реакционных способностей соединений ЩЗЭ и лантана в отношении образования алюминатов при обработке в ВФ, что представляет интерес в отношении синтеза высокоактивных катализаторов окисления метана.

Таким образом, в работе показана возможность синтеза сложных оксидных систем, содержащих оксиды ЩЗЭ и РЗЭ различного состава и морфологии при использовании обработки в среде водного флюида.

Таблица – Фазовый состав образца 10 мольн. % Sr(NO₃)₂/γ-Al₂O₃ после обработки на воздухе при 900°C и в среде водного флюида при 415°C (плотность ВФ 0,2 г/см³).

Вид обработки	Фазовый состав после обработки
900°C на воздухе	высокодисперсный γ-Al ₂ O ₃
ВФ	Al(OH) ₃ (бёмит), нитрат стронция
ВФ (+ аммиак)	α-Al ₂ O ₃ (корунд), алюминаты стронция различной стехиометрии

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

Литература:

- [1] U. Zavyalova, M. Holena, R. Schlögl, M. Baerns. ChemCatChem, 3 (2011) 1935.
- [2] М.Ю. Синев, Ю.П. Тюленин, Б.В. Розентуллер. Кинет. катал., 32 (1991) 896.
- [3] D.V. Ivanov, L.A. Isupova, E.Yu. Gerasimov, L.S. Dovlitova, T.S. Glazneva, I.P. Prosvirin. Appl. Catal. A: General. 485 (2014) 10.
- [4] А.А. Галкин, В.В. Лунин. Усп. Химии, 74 (2005) 24.

Formation of compounds and phases during supercritical water fluid treatment of precursors of Sr(Ba) /Al₂O₃ oxide catalysts for oxidative methane condensation

Vasyutin P. R.^{1,2}, Ivakin Yu. D.³, Gordienko Yu. A.², Lagunova E. A.², Shashkin D.P.², Sinev M. Yu.²

1 – MIREA, 119454, Vernadskogo, 78, Moscow, Russia

2 – FRC CP RAS, 119991, Kosygina, 4, Moscow, Russia

3 – MSU, Faculty of Chemistry, Leninskie Gory, 1, Moscow, Russia

E-mail: vasyutinpavel@yandex.ru

Oxidative coupling of methane (OCM) is a promising method for producing ethane and ethylene directly from methane, bypassing the stage of synthesis gas formation. The development of an active, selective, and stable catalyst under harsh conditions (temperature >800 °C) is a key stage in the development of the OCM technology.

Numerous OCM catalysts have been described in the literature [1]. The systems containing oxides of alkaline earth (AEE), rare earth elements (REE), and their compositions [2] as well titanium oxides were reported to be efficient [3]. When the mixed oxides are synthesized, it is important to provide optimal interaction between the constituents, which are active components and a relatively inert support that ensures optimal functioning of the system. In the view of the high reactivity of AEE and REE oxides with respect to many oxides of other elements, fabrication of the systems with tailored composition and morphology seems difficult.

Processing of materials in a water fluid (WF) is one of the promising methods for obtaining heterogeneous catalysts, including complex oxide systems [4]. The rate and direction of the transformations of the individual components of the system at such a treatment differ from those at thermal heating. In addition, there are a greater number of adjustable parameters (temperature, density and composition of the WF, the use of modifying additives). Therefore, a directed and controlled synthesis of certain compounds and structures becomes possible.

The synthesis of multicomponent systems containing oxides of alkali-earth elements (Sr and Ba), rare-earth elements (La), and oxides of aluminum and titanium is considered in this work. Precisely, the possibility of the selective synthesis of titanates with various chemical and phase compositions deposited on aluminum oxide with a definite morphology has been studied.

Catalyst precursors were prepared by impregnating commercial γ -Al₂O₃ samples, which were subjected to various treatments, with aqueous solutions of Sr and Ba salts. (Iso-C₃H₇O)₄Ti was used as a precursor of titanium oxide. Processing in WF of varied density was carried out in sealed autoclaves at temperatures below and above the critical point of water (374°C).

It was shown that the chemical composition and the structure of binary systems "AEE oxide - Al₂O₃" can be varied by a combination of WF treatment under different conditions and thermal heating. Depending on the amount of the supported component, treatment conditions, and use of various additives that do not change the composition of the final catalyst, the action of WF either changes only the support — various oxide and hydroxide forms from Al(OH)₃ (boehmite) to α -

Al_2O_3 (corundum) are formed — or results in the formation of AEE aluminates of various compositions. Table demonstrates some examples.

It was established that application of treatment in WF combined with thermal synthesis makes it possible to selectively synthesize AE titanates in systems with an excess of aluminum oxide, which is highly reactive towards AEE oxides with respect to the formation of the corresponding aluminates. In particular, various modifications of barium titanate BaTiO_3 were obtained by varying the synthesis conditions. It opens up prospects for the targeted synthesis of systems with desired properties.

The ratios of reactivities of the AEE and lanthanum compounds towards the formation of aluminates during the treatment in WF were established, which is of interest for the synthesis of highly active OCM catalysts.

Thus, the possibility of synthesis of complex oxide systems containing AEE and REE oxides of various compositions and morphologies using the treatment in WF has been demonstrated.

Table - Phase composition of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ samples after treatment in air at 900°C and in water fluids at 415°C (WF density was 0.2 g / cm³).

Treatment type	Phase composition after treatment
in air at 900°C	highly dispersed $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
WF	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (boehmite), strontium nitrate
WF (+ammonia)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum), strontium aluminates of various stoichiometry

Acknowledgement. This work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research, grant 18-29-06055.

References:

- [1] U. Zavyalova, M. Holena, R. Schlögl, M. Baerns. ChemCatChem, 3 (2011) 1935.
- [2] M.Yu. Sinev, Yu.P. Tyulenin, B.V. Rosentuller. Kinetics and Catalysis, 32 (1991) 896
- [3] D.V. Ivanov, L.A. Isupova, E.Yu. Gerasimov, L.S. Dovlitova, T.S. Glazneva, I.P. Prosvirin. Appl. Catal. A: General. 485 (2014) 10.
- [4] A.A. Galkin, V.V. Lunin. Advances in Chemistry, 2005, 74, 24.

Препаративное хроматографирование салметерола ксинафоата в сверхкритических флюидных условиях

Геньш К.В., Царев В.Н., Кушнир Е.Ю., Базарнова Н.Г., Микушина И.В., Захарченко А.В.
Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия
E-mail: gensh632@gmail.com

Исследование поведения салметерола ксинафоата в условиях сверхкритического флюидного хроматографирования при переходе к препаративному масштабу осуществляли на хроматографе Prep 200q SFC производства компании Waters Corporation (США) с детектированием в УФ-области. Использовали препаративную хроматографическую колонку Chiralpak IG с хиральным сорбентом на основе трис(3-хлор-5-метилфенилкарбамат)амилозы, иммобилизованной на силикагеле. Размер колонки составлял 30×250 мм, размер сферического зерна сорбента – 5 мкм. Эксперименты по хроматографированию салметерола ксинафоата осуществляли в изократическом режиме (давление в системе поддерживалось на уровне 120 бар). В составе подвижной фазы изменяли массовое соотношение ск-СО₂/MeOH от 80/20 до 50/50, также в подвижной фазе присутствовал динамический модификатор триэтиламин в постоянном количестве 0,5%об. в сорастворителе. Детектирование осуществляли при длине волны 217 нм. Скорость потока подвижной фазы изменяли от 100 до 200 г/мин. Объем вводимой пробы раствора салметерола ксинафоата в метаноле составлял 2 мл, концентрация аналита в пробе – 5 мг/мл.

Хроматограммы разделения салметерола ксинафоата на препаративном хроматографе содержат два пика, значительно отличающихся по значениям времени удерживания (рис. 1). Оба пика идентифицированы методами УФ- и ЯМР-спектроскопии. Для этого были собраны фракции веществ, соответствующих каждому пику. Установлено, что при хроматографировании рацемата салметерола ксинафоата на препаративном хроматографе происходит разложение соли на салметерол основание (пик 2) и 1-гидрокси-2-нафтойную (ксинафоновую) кислоту (пик 1).

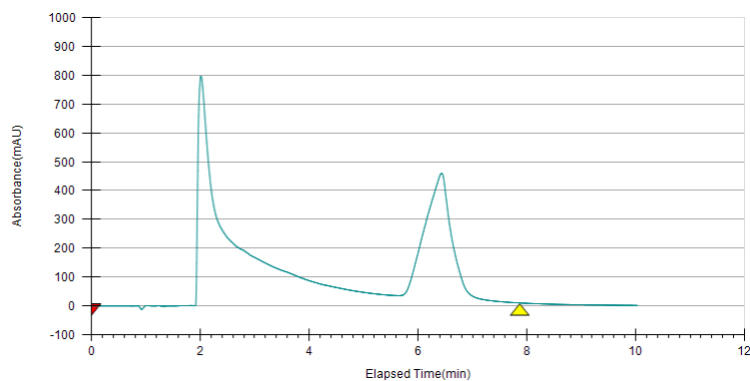


Рис. 1. Хроматограмма разделения салметерола ксинафоата. Условия: ПФ СО₂/MeOH 70 : 30, препаративная колонка Chiralpak IG, давление 120 бар, скорость потока 160 г/мин, объем вводимой пробы 2 мл

На основании полученных результатов исследования процессов, происходящих в препаративной хроматографической колонке в сверхкритических флюидных условиях, установлено, что эффективная обратимая сорбция салметерола возможна при содержании метанола в подвижной фазе не менее 30%. В то же время при содержании метанола в подвижной фазе 35% и более увеличивает полярность подвижной фазы, что приводит к изменению порядка сорбции салметерола и 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты.

Показано, что неспецифическая сорбция 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты зависит, прежде всего, от скорости потока подвижной фазы, а специфическая сорбция салметерола основания определяется полярностью подвижной фазы, в частности, долей соразтворителя (метанола) в ней.

Найдены условия для хроматографического селективного разделения фармацевтической субстанции салметерола ксинафоата с использованием сверхкритического диоксида углерода на салметерол основание и 1-гидрокси-2-нафтойную кислоту, которые могут стать отправной точкой для поиска условий препаративного разделения энантиомеров салметерола.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-06033 мк.

Кинетика импрегнации ПММА спиновым зондом TEMPONE в scCO_2

Попова А.А.¹, Громов О.И.¹, Минаев Н.В.², Голубева Е.Н.¹

¹Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и Фотоника» РАН, Троицк,
Россия

e-mail: nas.popova.04@gmail.com

В представленной работе зарегистрирована кинетика импрегнации полиметилметакрилата спиновым зондом TEMPONE (4-оксо-2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинилоксил). В работе использован реактор высокого давления, позволяющий регистрировать спектры ЭПР *in situ* в жидкостях и сверхкритических флюидах при давлениях до 15 МПа и температурах до 70°C. Реактор состоит из ампулы из высокопрочного полиэфирэфиркетона (ПЭЭК), корпуса из нержавеющей стали, соединённого с системой высокого давления разъёмным соединением, датчика давления и термопары. Для проведения кинетических измерений реактор может быть соединён с дополнительной ёмкостью высокого давления через разъёмное соединение с вентилем [1].

Процессы пластификации и импрегнации полиметилметакрилата в сверхкритическом CO_2 , были рассмотрены в диапазоне давлений 8-10 Мпа и температур 40-70°C.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-06059.

Литература:

[1] Минаев, Н.В., Громов, О.И., Голубева, Е.Н., Воробьев, А.Х., Баграташвили, В.Н. // *Приборы и Техника Эксперимента*, 2019. Т. 62, С. 151–153.

Kinetics of PMMA impregnation by a TEMPONE spin probe in scCO₂

A.A. Popova¹, O.I. Gromov¹, N.V. Minaev², E.N. Golubeva¹

¹ Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Leninskiye Gory 1-3, Moscow, Russia

² Institute of Photon Technologies, FSRC "Crystallography and Photonics", RAS, Moscow, Russia
e-mail: nas.popova.04@gmail.com

In this work, we recorded the kinetics of impregnation of polymethyl methacrylate by a TEMPONE spin probe (4-oxo-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy). A high-pressure reactor was used, which makes it possible to record EPR spectra *in situ* in liquids and supercritical fluids at pressures up to 15 MPa and temperatures up to 70°C. The reactor consists of an ampoule made of high-strength polyetheretherketone (PEEK), a stainless steel casing connected to the high-pressure system by a detachable connection, a pressure sensor and a thermocouple. For carrying out kinetic measurements, the reactor can be connected to an additional high-pressure vessel through a detachable connection with a valve [1].

The processes of plasticization and impregnation of polymethyl methacrylate in supercritical CO₂ were considered in the pressure range of 8-10 MPa and temperatures of 40-70°C.

Acknowledgement. This work was supported by the Russian Science Foundation, grant 18-29-06059.

References:

[1] Minaev N.V., Gromov O.I., Golubeva E.N., Vorobiev A.Kh., Bagratashvili V.N. // *Pribory i Tekhnika Eksperimenta*, 2019. V. 62, P. 151–153. (in Russian)

Состав и анти-ацетилхолинэстеразная активность экстрактов листьев оливы (*Olea europaea* L.), полученных в среде субкритической воды

Хизриева С.С.*, Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Ветрова Е.В., Борисенко Н.И.
 Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного
 федерального университета, 344090, пр. Стачки, 194/2, г. Ростов-на-Дону, Россия
*hizrieva@sfedu.ru

В последнее десятилетие лавинообразно растет число работ, направленных на экстракцию и синтез новых фармацевтических субстанций исходя из растительных метаболитов, успешно применяемых в народной медицине. В представленной работе среда субкритической воды (СБВ) [1] использована для получения (в температурном диапазоне от 100 до 220°C) экстрактов из листьев оливы [2] – многочисленных отходов производства оливкового масла. Известно, что в листьях оливы содержится до 3.0% олеаноловой кислоты (ОК) от сухого веса (Рис. 1). При этом, полифенольные производные в листьях оливы [3] представлены пятью основными группами фенольных соединений: олеуропоиды (олеуропеин и вербаскозид); флавоны (лютеолин-7-глюкозид, апигенин-7-глюкозид, диосметин-7-глюкозид, лютеолин и диосметин); флавонолы (рутин); флаван-3-олы (катехин) и замещенные фенолы: тирозол (2-4-гидроксифенилэтанол), гидрокситирозол (2-3,4-дигидроксифенилэтанол) и кофейная кислота (Рис. 1).

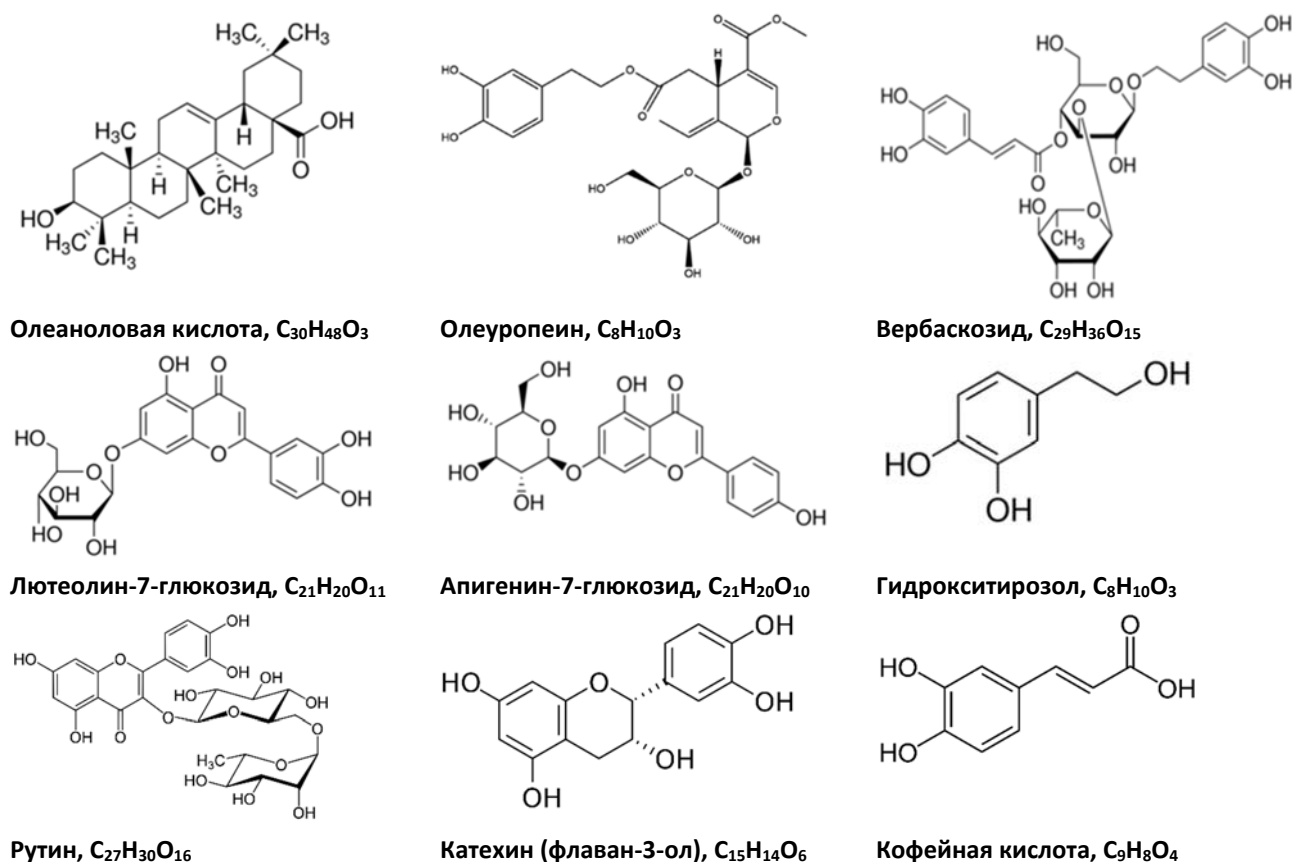


Рис. 1. Структурные формулы соединений, содержащихся в листьях оливы.

Известно, что полифенолы оливы обладают антихолинэстеразной активностью [4]. В этой связи, в работе изучено ингибирование фермента ацетилхолинэстеразы (АХЭ) *in vitro* [5] экстрактами листьев оливы (ЛО), полученных в различных условиях, таких как традиционная методика и в среде СБВ (в температурном диапазоне от 100 до 220°C). Показано, что раствор экстракта, полученный в СБВ при 220°C, обладает наилучшим эффектом ингибирования АХЭ в отличие от экстракта, полученного традиционным способом. При этом следует отметить, что антихолинэстеразная активность экстрактов (выраженная в значениях IC₅₀), полученных в среде СБВ в диапазоне температур 120-220°C возрастает с увеличением температуры в субкритической водной экстракции.

Для оценки влияния состава экстрактов ЛО на активность анти-АХЭ определена сумма полифенолов методом Фолина-Чокальтеу [6] в полученных экстрактах. Показано, что сумма полифенолов (в пересчете на галловую кислоту) в экстракте ЛО, полученном в СБВ при 220°C больше (70,4 мг/г сырья), чем в экстракте, полученном традиционным способом (42,6 мг/г сырья). Полученные данные указывают на то, что % ингибирования активности фермента АХЭ экстрактами ЛО определяется содержанием полифенолов в исследуемых экстрактах.

Также показано, что среда СБВ может быть использована для получения ОК из листьев оливы с выходом сравнимым с результатами традиционных техник, что позволяет избежать использования дорогостоящих, а зачастую, и токсичных, органических растворителей. При этом выходы целевой ОК в среде СБВ достигаются за время в 4 раза меньшее, чем это требуется при использовании традиционных процедур.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № 0852–2020–0031) и гранта РФФИ, проект № 19-33-90211-Аспиранты.

Литература:

- [1] Галкин А.А., Лунин В.В. // Успехи химии. 2005. Т.74. №1. С. 24-40.
- [2] Максименко Е.В., Хизриева С.С., Борисенко С.Н., Лекарь А.В., Борисенко Н.И., Минкин В.И. // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2020. Т.15. №4. С. 67-72. DOI: 10.34984/SCFTP.2020.15.4.006
- [3] Vogel P., Machado I.K., Garavaglia J., Zani V.T., de Souza D., Dal Bosco S.M. // Nutr. Hosp. 2015. Vol.31. No.3. P. 1427-1433.
- [4] Omar S.H., Scott C.J., Hamlin A.S., Obied H.K. // Fitoterapia. 2018. Vol.128. P. 118-129.
- [5] Ellman G.L., Courtney K.D., Andres Jr.V., Featherstone R.M. // Biochemical pharmacology. 1961. Vol.7. No.2. P. 88-95.
- [6] Тутельян В.А., Эллер К.И., Алешко-Ожевский Ю.П. // М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России. 2004. 240 с.

The composition and the anti-acetylcholinesterase activity olive leaves extracts (*Olea europaea* L.) obtained in medium of subcritical water

Khizrieva S.S.*, Borisenko S.N., Maksimenko E.V., Vetrova E.V., Borisenko N.I.

Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, 344090, Stachki Ave., 194/2, Rostov-on-Don, Russia

*hizrieva@sfedu.ru

In the last decade, there has been an exponential increase in the number of works aimed at extracting and synthesizing new pharmaceutical substances based on plant metabolites successfully used in traditional medicine. In the presented work, the sub-critical water medium (SBW) [1] is used to produce (in the temperature range of 100 to 220°C) olive leaf extracts [2] – the wastes of olive oil production. It is known that olive leaves contain up to 3.0% oleanolic acid (OA) from dry weight (Fig. 1). Wherein, polyphenolic derivatives in olive leaves [3] are represented by five main groups of phenolic compounds: oleuropeosides (oleuropein and verbascoside); flavones (luteolin-7-glucoside, apigenin-7-glucoside, diosmethin-7-glucoside, luteolin and diosmethin); flavanols (rutin); flavan-3-ols (catechin) and substituted phenols: tyrosol (2-4-hydroxyphenylethanol), hydroxytyrosol (2-3,4-dihydroxyphenylethanol) and caffeic acid (Fig. 1).

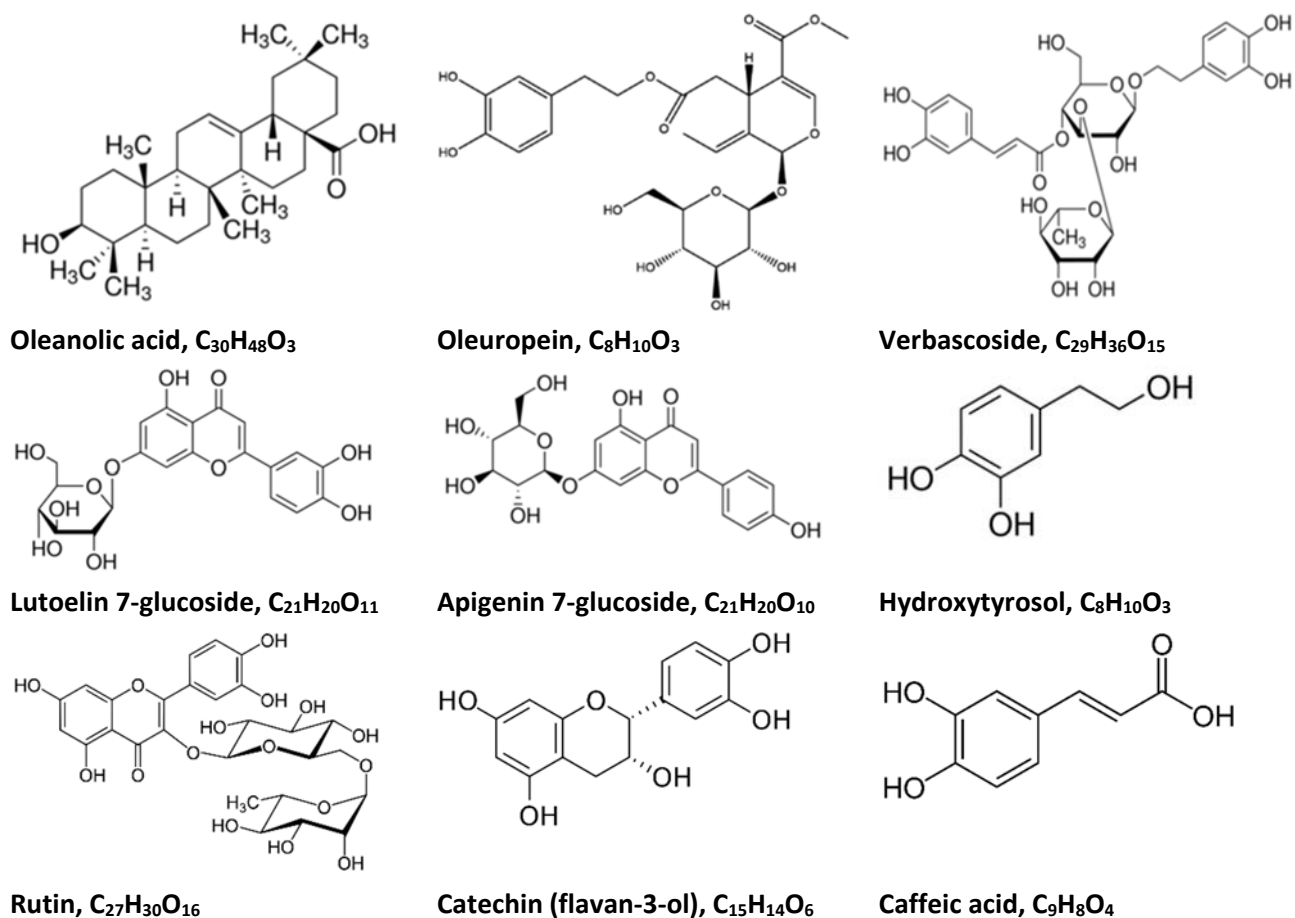


Fig. 1. Structural formulae of compounds in olive leaves.

Polyphenols of olives are known to have anticholinesterases activity [4]. In this regard, we studied the inhibition of the enzyme acetylcholinesterase (AChE) in vitro [5] by extracts of olive leaves (OL) obtained under various conditions, such as the traditional method and in SBW medium (in the temperature range from 100 to 220°C). It has been shown that the solution of the extract obtained in SBW at 220°C has the best effect of inhibition of AChE, in contrast to the extract obtained by the traditional method. It should be noted that the anticholinesterase activity of extracts (expressed in IC₅₀ values) obtained in SBW medium in the temperature range 120-220°C rises with increasing temperature in subcritical water extraction.

To assess the influence of the composition of OL extracts on anti-AChE activity, the amount of polyphenols by the Folin–Ciocâlțeu method [6] is determined in the extracts obtained. It was shown that the sum of polyphenols (in terms of gallic acid) in the OL extract obtained in SBW at 220°C (70.4 mg/g of raw material) is higher than in the extract obtained by the traditional method (42.6 mg/g of raw material). The data obtained indicate that a percentage (%) of inhibition of the AChE enzyme activity by OL extracts is determined by the content of polyphenols in the investigated extracts.

It has also been shown that the SBW medium can be used to produce OA from olive leaves with a yield comparable to that of traditional techniques, thus avoiding the use of expensive and often toxic organic solvents. In this case, the output of the target OA in the SBW environment is achieved in a period of 4 times less than required by the traditional procedures.

Acknowledgement. This research was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (State assignment in the field of scientific activity, project No 0852-2020-0031) and the Russian Foundation for Basic Research (RFBR), grant no. 19-33-90211-Aspiranty.

References:

- [1] A.A. Galkin, V.V. Lunin, *Adv. in chem.* 74(1) (2005) 24.
- [2] E.V. Maksimenko, S.S. Khizrieva, S.N. Borisenko, A.V. Lekar, N.I. Borisenko, V.I. Minkin, *Supercrit. fluids: Theory and practice.* 15(4) (2020) 67. DOI: 10.34984/SCFTP.2020.15.4.006
- [3] P. Vogel, I.K. Machado, J. Garavaglia, V.T. Zani, D. de Souza, S.M. Dal Bosco, *Nutr. Hosp.* 31(3) (2015) 1427.
- [4] S.H. Omar, C.J. Scott, A.S. Hamlin, H.K. Obied, *Fitoterapia.* 128 (2018) 118.
- [5] G.L. Ellman, K.D. Courtney, Jr.V. Andres, R.M. Featherstone, *Biochem. pharm.* 7(2) (1961) 88.
- [6] V.A. Tutelian, K.I. Eller, Y.P. Aleshko-Ozhevsky, M.: *Fed. Centre of the State San. Surveillance of the Min. of Health of Rus.* (2004) 240.

Микродинамика и микроструктура термочувствительных полимеров: применение метода электронного парамагнитного резонанса

Зубанова Е.М.¹, Голубева Е.Н.¹, Иванова Т.А.¹, Костюк С.В.^{2,3},

Тимашев П.С.^{1,2,4,5}, Рочев Ю.А.^{2,6}, Мельников М.Я.¹

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

²Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова

³Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ

⁴ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

⁵ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

⁶Центр функциональных биоматериалов, Национальный Университет Ирландии

kate_zub@mail.ru

Одним из наиболее важных применений термочувствительных полимеров в тканевой инженерии является использование их для роста клеточных пластов. При температуре выше нижней критической температуры растворения (НКТР) термочувствительные полимеры нерастворимы, и ряд из них, прежде всего поли-(N-изопропил)акриламид (PNIPAM) с НКТР около 32°C, адгезивен для клеток. При понижении температуры ниже НКТР в результате растворения матрицы клетки или клеточные пласты открепляются от субстрата без применения ферментативной или механической обработки. Классические методы исследования переходов «клубок-глобула» в системах термочувствительный полимер-вода, такие, например, как турбидиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, не всегда позволяют предсказать закономерности процессов роста и открепления клеточных пластов. Недавно было показано, что метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в рамках методики спинового зонда и спиновой метки дает больше информации о процессах реорганизации среды в ходе перехода «клубок-глобула» [1].

Температурные интервалы перехода «клубок-глобула» в водных растворах PNIPAM и его сополимеров с полилактидом и поли-(N-третбутил)акриламидом были определены нами методом ЭПР в рамках методики спинового зонда (в качестве зонда использован нитроксильный радикал ТЕМРО). Показано, что реорганизация среды продолжает происходить при дальнейшем повышении температуры выше НКТР, что может указывать на переход глобулы из «рыхлого» в более «сжатое» состояние. Путем математического моделирования спектров ЭПР оценены доли радикалов в гидрофобных и гидрофильных областях в водных растворах полимеров при разных температурах. Показано, что доли радикала в глобуле полимера можно качественно оценивать по относительному изменению амплитуд компонент спектра ЭПР.

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

[1] D. Kurzbach, M. J. N. Junk, D. Hinderberger // *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 119–134

Microdynamics and microstructure of thermoresponsive polymers: application of the electron paramagnetic resonance

Zubanova E.M.¹, Golubeva E.N.¹, Ivanova T.A.¹, Kostjuk S.V.^{2,3},
Timashev P.S.^{1,2,4,5}, Rochev Yu.A.^{2,6}, Melnikov M.Ya.¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department*

²*Institute for Regenerative Medicine, Sechenov University*

³*Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University*

⁴*Institute of Photonic Technologies, Research Center "Crystallography and Photonics", RAS*

⁵*N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, RAS*

⁶*National University of Ireland*

kate_zub@mail.ru

One of the most important applications of thermoresponsive polymers in tissue engineering is as substrates for cell sheets. At temperatures above the lower critical solution temperature (LCST), thermoresponsive polymers are insoluble, and some of them, primarily poly(N-isopropyl)acrylamide (PNIPAM) with LCST about 32° C, are adhesive to cells. When the temperature drops below the LCST, as a result of dissolution of the matrix, cells or cell sheets are detached from the substrate without enzymatic or mechanical treatment. Classical methods of studying the coil to globule transitions in thermoresponsive polymer-water systems, such as, for example, turbidimetry, differential scanning calorimetry, do not always allow predicting the patterns of growth and detachment of cell layers. Recently, it was shown that the electron paramagnetic resonance (EPR) in the framework of spin probe and spin label techniques provides more information about the processes of reorganization of the environment during the coil to globule transition [1].

The temperature ranges of the coil to globule transition in aqueous solutions of PNIPAM and its copolymers with polylactide and poly(N-tert-butyl acrylamide) were determined by us using EPR within the framework of the spin probe technique (we used the TEMPO nitroxyl radical as a probe). It is shown that the reorganization of the polymer chains continues to occur with a further increase in temperature above the LCST, which may indicate the transition of the globule from a "loose" to a more "compressed" state. The fractions of radicals in hydrophobic and hydrophilic regions in aqueous solutions of polymers at different temperatures were estimated by mathematical modeling of EPR spectra. It has been shown that the fraction of the radical in the polymer globule can be qualitatively estimated from the relative change in the amplitudes of the EPR spectrum components.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant 20-02-00712).

[1] D. Kurzbach, M. J. N. Junk, D. Hinderberger // *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, 34, 119–134

Время-разрешенная диагностика экстремального состояния вещества, индуцированного лазерным импульсом в сверхкритическом диоксиде углерода

Е.И. Мареев^{1,2}, Н.В. Минаев¹, А.П. Свиридов¹ и В.М.Гордиенко^{1,2}

1 – Институт фотонных технологий, ФНИЦ «Кристаллография и Фотоника» РАН, Троицк, Россия

2 – Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

mareev.evgeniy@physics.msu.ru

При острой фокусировки мощного ультракороткого лазерного импульса в среду в ней достигается высокий энерговклад (порядка нескольких кДж/см³), что приводит к генерации лазерно-индуцированной плазмы. При релаксации плазмы энергия, запасенная в ней, начинает передаваться от электронов к молекулам. За счет этого в среде происходят фазовые переходы (в том числе в сверхкритическое состояние вещества), генерируются ударные волны и происходит локальный нагрев вещества [1]. Данные процессы протекают на временных масштабах от сотен фемтосекунд до нескольких микросекунд. Для диагностики этих нестационарных процессов создан уникальный лазерный комплекс, позволяющий проводить время-разрешенную диагностику, включающую в себя время-разрешенную теневую фотография, время-разрешенную Рамановскую спектроскопию и время-разрешенное рассеяние Ми. Система состоит из трех наносекундных лазеров Laser-export на длинах волн 1053, 527 и 264 нм, синхронизованных с помощью системы реального времени и ПЛИС на базе NI compact Rio. Система синхронизация позволяет варьировать временную задержку между лазерами с точностью 250 пс от 0 до 100 мс. Лазерный импульс на длине волны 1053 нм выступает в качестве импульса накачки, создавая экстремальное состояние вещества в диоксиде углерода (который может находиться в жидкой, газовой или сверхкритической фазе). В качестве пробных импульсов используются лазерные импульсы на длинах волн 527 и 264 нм. «Зеленый лазерный импульс» используется для теневой фотографии, когда он, проходя через область воздействия импульса накачки, рефрагирует на скачках показателя преломления, вызванных нестационарными процессами (ударные волны, фазовые переходы), а камера регистрирует эти скачки, как изменения в интенсивности прошедшего импульса. Также излучение на данной длине волны используется для время-разрешенной Рамановской спектроскопии. Рамановский сигнал регистрируется с помощью спектрометра Ocean Optics или сканирующего монохроматора Sol Instruments. Изменение Рамановского спектра характеризует изменение структуры вещества [2]. Рассеяние Ми регистрируется двумя фотодетекторами на разных углах относительно оси распространения импульса. Измеряя рассеянные сигналы можно восстановить концентрацию кластеров и их размер [2,3]. Тем самым изменяя задержку между импульсами накачки и зондирующими импульсами можно будет восстановить изменение Рамановского спектра и рассеяния Ми, а также восстановить динамику ударных волн. А использую

численное моделирование на основе молекулярной динамики можно восстановить микроструктуру среды при лазерном воздействии. Также важно отметить, что экспериментальная установка полностью автоматизирована, что позволяет восстановить динамику лазерного воздействия на СКФ среду с суб-нс шагом на мкс масштабе времен.

Подводя итог, созданная экспериментальная установка позволяет по изменению Рамановским спектрам, динамики ударных волн и рассеянию Ми восстановить изменение микроструктуры среды сверхкритического диоксида углерода. Это позволит установить роль кластеров на оптические свойства вещества, а также впервые исследовать «нестационарное сверхкритическое состояние вещества».

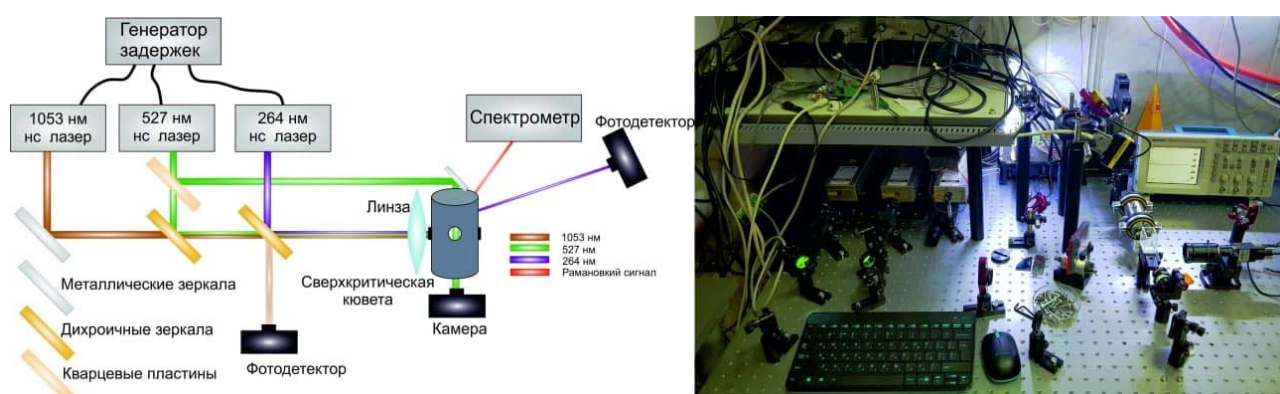


Рис. 1. Система для время-разрешенной диагностики экстремального состояния вещества в сверхкритическом диоксиде углерода

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-32-00696, № 18-29-06035 и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части развития новых лазерных и сверхкритических технологий.

Литература:

[1] F. V. Potemkin, E. I. Mareev, A. A. Podshivalov, and V. M. Gordienko, // New J. Phys., vol. 17, 2015
 [2] E. Mareev, T. Semenov, A. Lazarev, N. Minaev, A. Sviridov, F. Potemkin, and V. Gordienko // Molecules vol 25, p. 5424, 2020.
 [3] E. Mareev, V. Aleshkevich, F. Potemkin, V. Bagratashvili, N. Minaev, and V. Gordienko //, Opt. Express vol 26, 2018.

Time-resolved diagnostics of the extreme state of matter induced by laser pulses in supercritical carbon dioxide

E.I. Mareev E.I.^{1,2}, N.V. Minaev¹, A.P. Sviridov¹ и V.M.Gordienko^{1,2}

1 – Institute of Photon Technologies, FSRC "Crystallography and Photonics" of RAS, Troitsk, Russia

2 – Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

mareev.evgeniy@physics.msu.ru

Under tight focusing of a high-power ultrashort laser pulse into the medium, a high deposited energy density is achieved in it (on the order of several kJ/cm³), which leads to the generation of laser-induced plasma. During plasma relaxation, the energy conserved in it is transferred from electrons to molecules. It leads to the phase transitions in the medium (including transition to the supercritical state of the substance), shock waves generation and local heating of the material [1]. These processes occur on time scales from hundreds of femtoseconds to several microseconds. For probing these non-stationary processes, we created a unique laser complex including time-resolved shadow photography, time-resolved Raman spectroscopy and time-resolved Mie scattering. The system consists of three Laser-export nanosecond lasers at wavelengths of 1053, 527 and 264 nm, synchronized using a real-time system and FPGA (based on the NI compact Rio). The synchronization system allows varying the time delay between laser pulses with an accuracy of 250 ps from 0 to 100 ns. A laser pulse at a wavelength of 1053 nm acts as a pump, creating an extreme state of matter in carbon dioxide (which can be in the liquid, gas or supercritical phase). Laser pulses at 527 and 264 nm are used as probe pulses. A "green laser pulse" is used for shadow photography. Probe pulse after transmission through the area of laser impact, refracts on the refractive index jumps caused by nonstationary processes (shock waves, phase transitions), and the camera registers these jumps as changes in the intensity of the transmitted pulse. In addition, radiation at this wavelength is applied for time-resolved Raman spectroscopy. The Raman signal is obtained using an Ocean Optics spectrometer or a Sol Instruments scanning monochromator. The change in the Raman spectrum characterizes the change in the structure of the substance [2]. Mie scattering is recorded by two photodetectors at different angles relative to the pulse propagation axis. By measuring scattered signals, it is possible to recover the concentration of clusters and their size [2,3]. Thereby, by changing the delay between the pump and probe pulses, it is possible to retrieve the change in the Raman spectrum and Mie scattering, as well as restore the dynamics of shock waves. Moreover, using numerical modeling based on molecular dynamics, it is possible to restore the microstructure of the medium under laser impact. It is also important to mention that the experimental setup is fully automated, which makes it possible to reconstruct the dynamics of laser impact on the SCF medium with a sub-ns step on a μ s time scale.

To summarize, the developed experimental setup makes it possible to restore the change in the microstructure of the medium of supercritical carbon dioxide based on the change in the Raman spectra, the dynamics of shock waves and Mie scattering. It give opportunity to establish

the role of clusters on the optical properties of matter, as well as for the first time to study the "nonstationary supercritical state of matter".

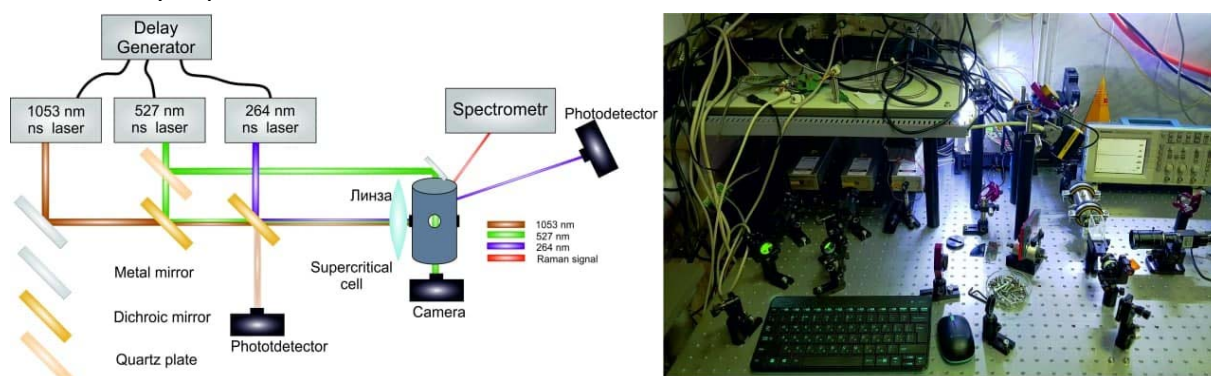


Fig. 1. System for time-resolved diagnostics of extreme state of matter in sc-CO₂.

Acknowledgement: This work was supported by the Russian Science Foundation, grant № 18-32-00696, № 18-29-06035 and the Ministry of Science and Higher Education in the framework of the work on the State task of the Federal Research Center "Crystallography and Photonics" RAS in terms of the development of new laser and supercritical technologies.

References:

- [1] F. V. Potemkin, E. I. Mareev, A. A. Podshivalov, and V. M. Gordienko, // New J. Phys., vol. 17, 2015
- [2] E. Mareev, T. Semenov, A. Lazarev, N. Minaev, A. Sviridov, F. Potemkin, and V. Gordienko // Molecules vol **25**, p. 5424, 2020.
- [3] E. Mareev, V. Aleshkevich, F. Potemkin, V. Bagratashvili, N. Minaev, and V. Gordienko //, Opt. Express vol 26, 2018.

Детоксикация сточных вод, загрязненных ракетным топливом, методом сверхкритического водного окисления

Попов М.С.¹, Ивахнов А.Д.¹, Ульяновский Н.В.¹, Косяков Д.С.¹

*1 – Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова
markiz.popov@yandex.ru*

Ракетное топливо 1,1-диметилгидразин рассматривается как один из основных факторов, обуславливающих экологическую опасность ракетно-космической деятельности. Кроме районов падения, проблема воздействия на окружающую среду ракетного топлива характерна также для стартовых комплексов космодромов и прилегающих территорий вследствие возможности утечек и проливов топлива в процессе заправки ракет-носителей. В связи с этим, в настоящее время особую актуальность приобрели вопросы разработки методов детоксикации сточных вод, загрязненных ракетным топливом.

В настоящем исследовании предложен подход к детоксикации сточных вод методом окисления 1,1-диметилгидразина кислородом в среде сверхкритической воды, установлен круг образующихся в различных условиях продуктов и определены их концентрации. Обработку в сверхкритической среде проводили в реакционной системе TI-LabSys (Top Industry, Франция), представляющей собой автоклав из химически инертного материала (Inconel 718) объемом 100 мл и прецизионным контролем температуры и давления и перемешивания. Извлечение остаточных количеств продуктов деградации ракетного топлива в СК воде, их идентификацию и определение проводили с применением техники вихревой жидкость-жидкостной микроэкстракции и газовой хроматографии – тандемной масс-спектрометрии.

Изучение влияния различных параметров на степень разрушения 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации позволило предложить оптимальные условия проведения процесса СК обработки: плотность флюида – 0,25 г/мл, температура 500 °С, продолжительность обработки – 2 ч, начальное давление кислорода – 20 атм. Установлено, что скорость и эффективность процесса существенно возрастают при введении в систему ионов меди (II) в качестве катализатора, добавке гидроксида натрия, а также 1% изопропанола как дополнительного источника энергии и соединения, препятствующего развитию радикальных процессов трансформации алкилгидразинов. Разработанный способ позволяет снизить содержание 1,1-диметилгидразина в сточной воде в 500 раз и избежать образования высокотоксичных продуктов трансформации.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-29-06018-мк. и грант Президента МК-1866.2020

Термодинамические свойства бинарных систем C₃H₇OH+C₅H₁₂-C₇H₁₆ в сверхкритическом состоянии

Базаев Э.А., Базаев А.Р.

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики

филиал ФГБУН ОИВТ РАН, Махачкала, Россия

emilbazaev@gmail.com

1. Методом сжимаемости с помощью безбалластного пьезометра постоянного объема [1-3] по изохорам получены значения p, ρ и p, ρ, T -зависимостей гомогенных смесей 1-пропанола с н-алканами (н-пентан, н-гексан, н-гептан) состава x (0.2, 0.5, 0.8, 0.9) мольных долей углеводорода в диапазоне температур 373.15-673.15 К, плотностей 15-700 кг/м³ и давлений до 50 МПа.

2. По точкам изломов (изгибов) изохор фазовых диаграмм в p, T - координатах определены значения параметров кривой сосуществования фаз: жидкость-пар \rightleftharpoons жидкость и жидкость-пар \rightleftharpoons пар в зависимости от состава систем [1].

3. Графоаналитическим методом, с учётом скейлингового поведения, определены значения параметров критического состояния в зависимости от состава систем.

4. Зависимость величины фактора сжимаемости $Z = pV_m/RT = p/RT\rho_m$ от плотности, температуры и состава систем в сверхкритической области описана полиномиальным трехпараметрическим уравнением состояния – разложением фактора сжимаемости в ряды по степеням приведенной плотности $\omega = \rho/\rho_c$, приведенной температуры $\tau = T/T_c$ и состава [4]:

$$Z = p / RT \rho_m = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^s a_{ijk} \omega^i \cdot x^k / \tau^j, \text{ откуда } p = RT \rho_m \left[1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^s a_{ijk} \omega^i \cdot x^k / \tau^j \right].$$

Здесь: ρ_m – молярная плотность (моль/м³); x (мольные доли) – концентрация второго компонента; $R=8,314$ – универсальная (молярная) газовая постоянная (Дж/моль·К). Коэффициенты уравнения a_{ij} определены обобщенным методом наименьших квадратов [5]. Средняя относительная погрешность отклонений, рассчитанных по уравнению значений давления от экспериментальных не превышает 2.0 %.

В докладе будут приведены значения основных термодинамических величин исследованных смесей.

Литература:

[1]. Базаев Э.А., Базаев А.Р. Фазовые превращения жидкость-пар и критические свойства системы C₃H₇OH-C₅H₁₂ // Теплофизика высоких температур. 2019. Т.57, №3, с. 390–396.

[2]. Abdulagatov I.M., Bazaev A.R., Bazaev E.A., Dzhapparov T.A. pVTx Measurements and Other Derived Volumetric Properties of the Binary ((1-Propanol + N-Pentane)) Mixtures in the Critical and Supercritical Regions // The Journal of Chemical Thermodynamics. 2017. Т.109. С.23-55.

- [3]. Abdulagatov I.M., Bazaev A.R., Bazaev E.A., Dzhapparov T.A. PVTx properties of the binary 1-propanol+n-hexane mixtures in the critical and supercritical regions // Journal of Molecular Liquids, V.239. P.14-30.
- [4]. Карабекова Б.К., Базаев Э.А. Уравнение состояния для смесей вода–спирт в широком диапазоне параметров состояния // Журнал физической химии. 2015. Т.89. № 9. С.1386-1396.
- [5]. Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д. и др. Термодинамические свойства азота. М.: Изд-во стандартов, 1977. 352 с.

Thermodynamic properties of binary systems C₃H₇OH+C₅H₁₂-C₇H₁₆ in the supercritical state

E.A. Bazaev, A.R. Bazaev

Institute of Geothermal Research and Renewable Energy the branch of JIHT RAS,

Makhachkala, Russia

emilbazaev@gmail.com

1. By the compressibility method and using no ballast piezometer of constant volume [1-3] for isochores the values of p, ρ and p, ρ, T -dependences of homogeneous mixtures of 1-propanol with n-alkanes (n-pentane, n-hexane, n-heptane) of the composition x (0.2, 0.5, 0.8, 0.9) mole fractions of hydrocarbon in the temperature range 373.15-623.15 K, densities 15-700 kg/m³, and pressures up to 50 MPa are obtained.

2. By using pressure – temperature break points of isochor phase diagrams in p, T coordinates the values of the parameters of the coexistence curve of phases: liquid-vapor \rightleftharpoons liquid and liquid-vapor \rightleftharpoons pairs depending on the composition of the system [1] are determined.

3. The values of the critical state parameters depending on the composition of the systems are determined by the graphoanalytic method, taking into account the scaling behavior.

4. The dependence of pressure from temperature, density and composition along the phase coexistence curve is described by three parameter polynomial represented by expansion of the compressibility factor $Z = pV_m/RT = p/RT\rho_m$ into a power series of density $\omega = \rho_s/\rho_c$ and temperature

$$\tau = T_s/T_c \quad [4]. \quad Z = p / RT\rho_m = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^s a_{ijk} \omega^i \cdot x^k / \tau^j \quad \text{and} \quad p = RT\rho_m \left[1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^s a_{ijk} \omega^i \cdot x^k / \tau^j \right].$$

Where ρ_m -molar density (mol/m³), $R=8,314$ -gas constant (J/mol·K). The coefficients a_{ij} of equation of state are determined by less square method [5]. The average relative deviation of calculated values of pressure from experimental ones is not more than 2.0 %.

The report will present the values of the main thermodynamic values of the studied mixtures.

References:

- [1]. E.A. Bazaev, A.R. Bazaev Liquid–Vapor Phase Transitions and Critical Properties of the C₃H₇OH–C₆H₁₄ System // High Temperature, 2019, Vol. 57, No. 3, pp. 355–360.
- [2]. Abdulagatov I.M., Bazaev A.R., Bazaev E.A., Dzhapparov T.A. pV_Tx Measurements and Other Derived Volumetric Properties of the Binary ((1-Propanol + N-Pentane)) Mixtures in the Critical and Supercritical Regions // The Journal of Chemical Thermodynamics. 2017. T.109. C.23-55.
- [3]. Abdulagatov I.M., Bazaev A.R., Bazaev E.A., Dzhapparov T.A. $PVTx$ properties of the binary 1-propanol+n-hexane mixtures in the critical and supercritical regions // Journal of Molecular Liquids, V.239. P.14-30.
- [4]. Karabekova B K, Bazaev E A and Bazaev A R 2015 Russian J. of Phys. Chem. B 89 9 1386-96.
- [5]. Sychev V V and Vasserman A A 1977 Thermodynamic properties of nitrogen (M. Izdatel'stvo standartov) p 352.

Ab initio изучение димеризации молекул кониферилового спиртаПетренко В.Е.¹, Богдан Т.В.^{2,3}, Одинцова Е.Г.¹, Антипова М.Л.¹, Богдан В.И.^{2,3}

1 – ФГУБОУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

2 – Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

3 – ФГУБОУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

ver@isc-ras.ru

Лигнин – это нерегулярный природный полимер с сильно разветвленной структурой и с высокой молекулярной массой. Благодаря своей доступности и обилию активных функциональных групп лигнин рассматривается как идеальное исходное сырье для производства разнообразных ценных материалов (фенольные смолы, эпоксидные смолы, клеи, полиолефины, связующие вещества и др.), в том числе возобновляемого биотоплива. В последние годы перспективным направлением деполимеризации лигнина и расщепления его на малые молекулы является использование сверхкритических флюидов. Изучение агрегации молекул – мономерных звеньев лигнина – является ключом к пониманию механизма образования лигнина и путей его трансформации в сверхкритических условиях. К настоящему времени получено не так много сведений по закономерностям химической трансформации лигнина в связи с неоднородностью состава и структуры природного лигнина и их зависимости от параметров состояния, природы и концентрации растворителей. Кроме этого, проведение эксперимента в суб- и сверхкритических условиях препятствует использованию структурно-чувствительной техники. Все это приводит к возрастанию роли компьютерного моделирования в поиске путей трансформации лигнина.

В настоящей работе проведены квантово-химические расчеты и исследовано распределение электронной плотности и молекулярного электростатического потенциала (МЭП) для ряда радикальных форм кониферилового спирта (мономерного звена хвойного лигнина) и димеров кониферилового спирта разного строения. Данное исследование направлено на понимание механизма полимеризации мономерных звеньев, поскольку позволяет выявить функциональные группы, по которым происходит «сшивка» мономеров с последующим образованием полимерной молекулы. С другой стороны, наши расчеты позволяют выявить места атаки молекул растворителя при воздействии молекул растворителя, в том числе в сверхкритических условиях. Проведенные расчеты энергии образования димеров способствуют определению наиболее вероятных продуктов превращений лигнина.

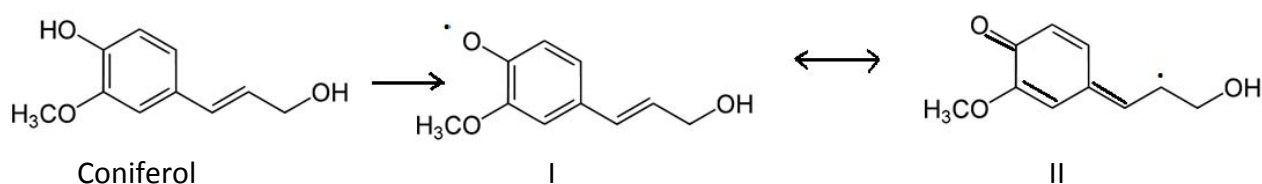


Рис. 1. Молекула кониферилового спирта и две ее радикальные формы (I и II).

Начальным этапом полимеризации лигнина считается образование радикальных форм (через дегидрирование монолигнолов) (рис. 1). Далее радикалы объединяются между собой с образованием димеров (рис.2). Существуют разные модели относительно того, как протекают последующие стадии полимеризации. Один из предполагаемых механизмов состоит в повторном дегидрировании димеров и последующем радикально-радикальном присоединении.

Распределения электронной плотности радикальных фрагментов и образованного ими димера представлены на картах МЭП (см. рис.2). В результате соединения пропилового фрагмента радикала II, связанного через второй атом углерода связью β -O-4 с радикалом I, и его гидроксильирования (по первому атому углерода) в процессе реакции мы видим увеличение электронной плотности на МЭП молекулы, о чем свидетельствует большая площадь окраски в желтый и красный цвет. Так, на фрагменте комплекса, соответствующему радикалу I, видно изменение цвета с слабо желтого на ярко красный цвет на атоме кислорода гидроксильной группы пропилового фрагмента, что свидетельствует об увеличении электронной плотности и возрастании его реакционной способности. При этом атом водорода, который в результате реакции (гидролиза) присоединяется к свободному кислороду радикала II в структуре комплекса, снижает его реакционную способность (красный цвет, характерный для радикала II, переходит в желтую окраску в димере).

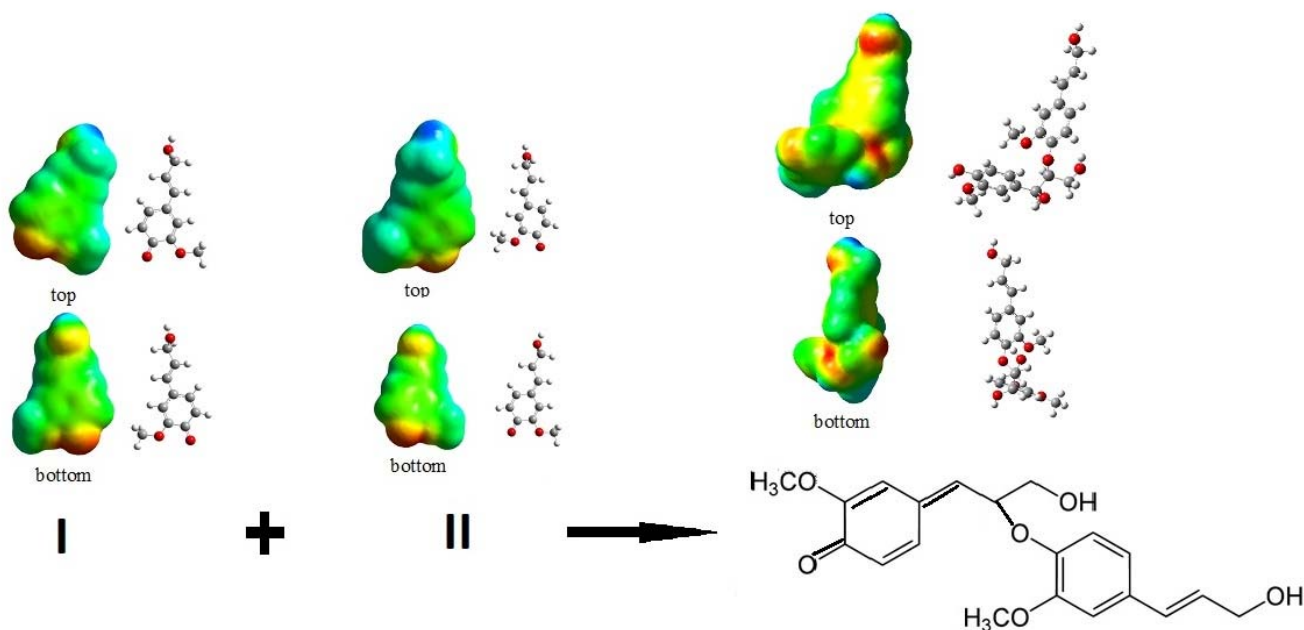


Рис. 2. Распределение электронной плотности при образовании димера кониферилового спирта из радикалов I и II.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №18-29-06072.

Ab initio study of dimerization of coniferol molecules

Petrenko V.E.¹, Bogdan T.V.^{2,3}, Odintsova E.G.¹, Antipova M.L.¹, Bogdan V.I.^{2,3}

1 – G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences

2 – Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry

3 – N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences

vep@isc-ras.ru

Lignin is an irregular natural polymer with a highly branched structure and high molecular weight. Due to its availability and abundance of active functional groups, lignin is considered as an ideal feedstock for the production of various valuable materials (phenolic resins, epoxy resins, adhesives, polyolefins, binders, etc.), including renewable biofuels. In recent years, a promising direction for depolymerization of lignin and its splitting into small molecules is the use of supercritical fluids. Studying the agglomeration of monolignols is the key to understanding the mechanism of lignin formation and the pathways of its transformation under supercritical conditions. To date, not much information has been obtained on the regularities of the chemical transformation of lignin due to the heterogeneity of the composition and structure of natural lignin and their dependence on the state parameters, nature and concentration of solvents. In addition, conducting an experiment under sub- and supercritical conditions prevents the use of structure-sensitive techniques. All this leads to an increase in the role of computer simulation in the search for ways to transform lignin.

We performed quantum chemical calculations and investigated the distribution of electron density and molecular electrostatic potential (MEP) for a number of radical forms of coniferol (a monomer unit of coniferous lignin) and coniferol dimers of various structures. This study is aimed at understanding the mechanism of polymerization of monomer units, since it allows us to identify functional groups through which the “crosslinking” of monomers occurs with the subsequent formation of a polymer molecule. On the other hand, our calculations make it possible to identify the sites of attack of solvent molecules under the action of solvent molecules, including under supercritical conditions. The performed calculations of the energy of formation of dimers contribute to the determination of the most probable products of lignin transformations.

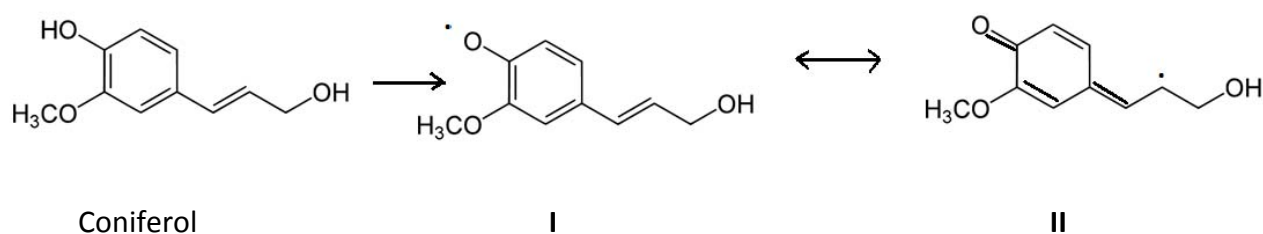


Figure 1. Molecule of coniferol and its two radical forms (I and II).

The initial stage of lignin polymerization is considered to be the formation of radical forms (by dehydrogenation of monolignols) (Fig. 1). Then the radicals combine with each other to form dimers (Fig. 2). There are different models as to how the subsequent polymerization steps proceed. One of the proposed mechanisms is the repeated dehydrogenation of dimers and subsequent radical-radical addition.

The distributions of the electron density of radical fragments and the dimer formed by them are shown on the MEP maps (see Fig. 2). As a result of the combination of the propyl fragment of radical II, linked through the second carbon atom by a β -O-4 bond with the radical I, and its hydroxylation (at the first carbon atom) during the reaction, we see an increase in the electron density on the MEP of the molecule, as evidenced by the large color area in yellow and red. Thus, in the fragment of the complex corresponding to radical I, one can see a color change from weak yellow to bright red on the oxygen atom of the hydroxyl group of the propyl fragment, which indicates an increase in the electron density and an increase in its reactivity. In this case, the hydrogen atom, which, as a result of the reaction (hydrolysis), is added to the free oxygen of radical II in the structure of the complex, reduces its reactivity (the red color characteristic of radical II turns into yellow in the dimer).

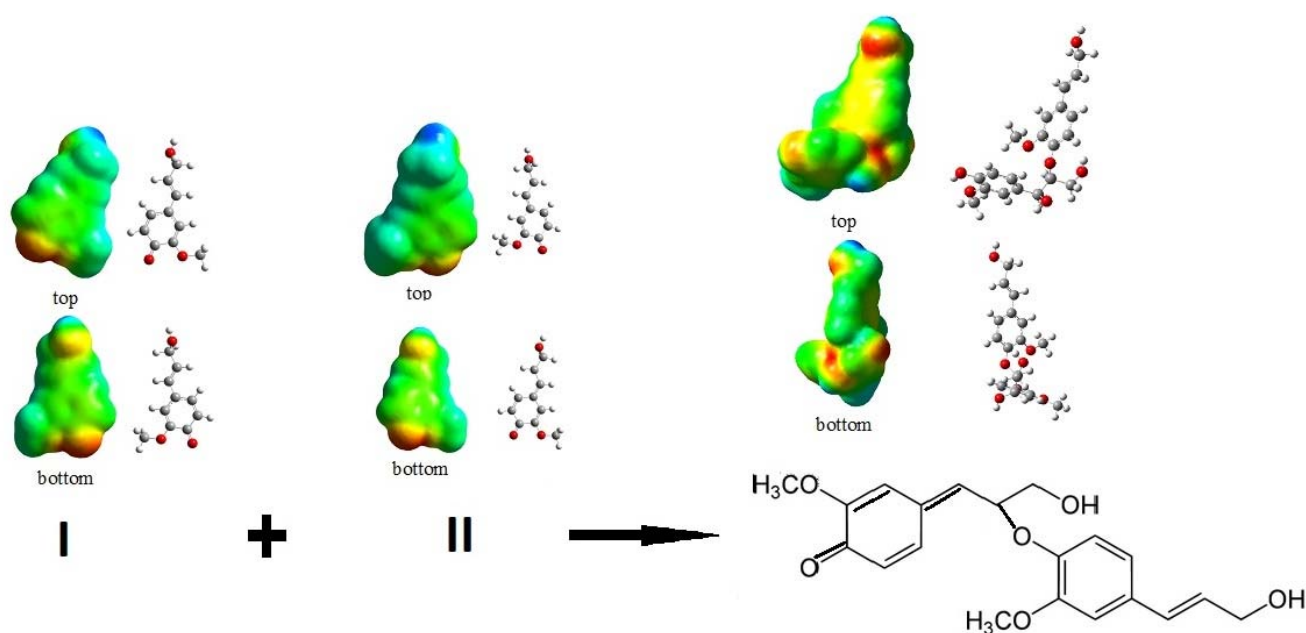


Figure 2. Distribution of electron density during the formation of coniferol dimer from radicals I and II.

The research was supported by Russian Science Foundation, project No. 18-29-06072.

Получение новых материалов для протонпроводящих мембран в сверхкритических спиртах

Беспалко Ю.Н.¹, Валеев К.Р.¹, Алтынбекова Д.Т.^{2*}, Садыков В.А.^{1,3}, Симонов М.Н.^{1,3*}

¹– Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

² Таразский Государственный Университет, Тараз, Казахстан

³ – Новосибирский Государственный университет, Новосибирск, Россия

* smike@catalysis.ru

На протяжении последнего десятилетия ведется интенсивный поиск твердых электролитов с высокой протонной проводимостью, что обусловлено высокой практической значимостью данных систем в качестве компонентов электрохимических устройств (электролизеры, мембраны, топливные элементы и др.). Ортониобаты редкоземельных металлов являются перспективным классом протонных проводников и имеют протонную проводимость порядка 10^{-4} См см⁻¹ при температурах выше 700 °С, кроме того они проявляют высокую устойчивость во влажной и обогащенной СО₂ среде.

Существующие методы синтеза ортониобатов редкоземельных металлов (твердофазный метод, золь-гель, соосаждение и т.д.) обладают рядом недостатков, являясь высоко энергозатратными, многостадийными и трудоемкими. В отличие от них синтез с использованием сверхкритических флюидов характеризуется простотой, высокой производительностью и экологичностью. Впервые с использованием спиртовых растворов солей соответствующих металлов в проточном реакторе в сверхкритической среде изопропанола синтезированы керамические и нанокompозитные материалы на основе ортониобатов лантана.

В сверхкритических условиях при температуре 400 °С и давлении 120-130 атм были получены сложные оксиды $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_4$, $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{Nb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$, сплавы и оксиды Ni, Co, Cu и нанокompозиты состава $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_4 + \text{NiCuO}_x$, $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_4 + \text{NiCoO}_x$ и $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{4-\delta} : \text{NiCuO}_x$ (65: 35 вес. %). Синтезированные материалы прокаливали при 700-1300 °С на воздухе в течение 4 часов. Структура, текстура и морфология сложных оксидов и нанокompозитов на их основе были изучены комплексом физико-химических методов: РФА, КР-спектроскопии, СЭМ и ПЭМ с элементным анализом, спектроскопия импеданса. Подвижность кислорода была исследована методом температуропрограммированного изотопного обмена кислорода с C^{18}O_2 . Для измерения протонной и общей проводимости полученные нанокompозиты с спекали на компактном лабораторном горячем прессе в токе Ar при 800 °С и 50 МПа в течение 15 мин с дальнейшим прокаливанием при 1100 °С в течение 4 часов.

По данным РФА в ходе экспериментов восстановление металлов происходило в реакторе при взаимодействии солей металлов и сверхкритического изопропанола с образованием сплавов состава $\text{Co}_{0.52}\text{Cu}_{0.48}$ и $\text{Co}_{0.81}\text{Cu}_{0.19}$ с примесями никеля, меди и оксида

меди. Полученные ортониобаты лантана-кальция $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_4$ представляют собой смесь двух фаз – моноклинной и тетрагональной. С ростом температуры прокаливания увеличивается окристаллизованность обеих фаз, изменяется соотношение количества фаз в сторону увеличения моноклинной фазы $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_4$. По данным ИК-спектроскопии спектральные области поглощения групп Nb-O в тетраэдре $[\text{Nb}^{5+}\text{O}_4]^{3+}$ находятся в области 600 см^{-1} . Колебания в области 800 и 430 см^{-1} соответствуют моноклинной фазе $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_4$, что хорошо согласуется с данными РФА. Введение допирующего катиона титана не позволило получить однофазный $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{Nb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$, помимо основной моноклинной фазы, формируются примесные метаниобаты лантана и $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. С увеличением количества введенного титана растет и количество примесных фаз.

В ходе сверхкритического синтеза нанокompозитов полное восстановление никеля, меди или кобальта до металлического состояния не происходило. Образцы нанокompозитов представляют собой смесь оксидов: моноклинной фазы $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_4$, $\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}$, NiO , Co_3O_4 и твердого раствора никеля-меди. По данным сканирующей просвечивающей электронной микроскопии распределение лантана, ниобия и меди в образцах композитов равномерное, но встречаются относительно крупные частицы никеля.

Для исследования проводимости материалов на основе ортониобатов лантана была получена керамика с относительной плотностью $\sim 90\%$. Температура прокаливания, необходимая для получения плотных таблеток составила $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 4 часов, это ниже, чем для образцов, полученных по методу твердофазного синтеза ($>1500\text{ }^\circ\text{C}$ и >15 часов). Для получения плотных образцов нанокompозитов использовалось спекание под давлением при 50 МПа и $1100\text{ }^\circ\text{C}$, чтобы избежать растрескивания и деформации таблеток. После высокотемпературного прокаливания нанокompозитов деградации протонной проводимости не наблюдается, её значения $\sim 10^{-3}\text{ См см}^{-1}$ при $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Таким образом, использование сверхкритических спиртов позволяет получать как исходные ортониобаты лантанов и сплавы металлов, так и нанокompозиты в одну стадию. При синтезе нанокompозитов ведение дополнительных катионов Ni, Cu или Co приводит к стабилизации моноклинной фазы $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_4$. В целом, данная методика синтеза в сверхкритических флюидах может быть применена для приготовления компонентов протонпроводящих мембран определённого состава.

Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-1210011390054-1)

Synthesis of new materials for proton-conducting membranes in supercritical alcohols

Bespalko Yu.N.^{1*}, Valeev K.R.¹, Altynbekova D.T.², Sadykov V.A.^{1,3}, Simonov M.N.^{1,3*}

¹ – *Bereskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia*

² – *M. Kh. Dulaty Taraz State University, Taraz, Kazakhstan*

³ – *Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia*

* smike@catalysis.ru

Over the past decade, there has been an intensive search for solid electrolytes with high proton conductivity due to high practical importance of these systems as components of electrochemical devices such as electrolyzers, membranes, fuel cells, etc. Ortoniobates of rare earth metals are a promising class of proton conductors and have proton conductivity of the order of 10^{-4} S cm⁻¹ at temperatures above 700 °C; in addition, they show high stability in humid and CO₂-enriched environments.

The existing methods for the synthesis of rare-earth metal ortonioabates (solid-phase method, sol-gel, coprecipitation, etc.) have a number of disadvantages, being highly energy-consuming, multi-stage and laborious. In contrast, synthesis using supercritical fluids is characterized by simplicity, high productivity and environmental friendliness. Ceramic and nanocomposite materials based on lanthanum ortonioabates were synthesized for the first time using alcohol solutions of salts of the corresponding metals in a flow reactor in a supercritical isopropanol.

Complex oxides La_{0.99}Ca_{0.01}NbO₄, La_{0.99}Ca_{0.01}Nb_{0.5}Ti_{0.5}O_{4-δ}, La_{0.99}Ca_{0.01}Nb_{0.9}Ti_{0.1}O_{4-δ}, alloys and oxides of Ni, Co, Cu and nanocomposites of the composition La_{0.99}Ca_{0.01}NbO₄ + NiCuO_x, La_{0.99}Ca_{0.01}NbO₄ + NiCoO_x, and La_{0.99}Ca_{0.01}Nb_{0.1}Ti_{0.9}O_{4-δ}: NiCuO_x (65: 35 wt. %). were obtained under supercritical conditions at a temperature of 400 °C and a pressure of 120-130 atm. The synthesized materials were calcined at 700-1300 °C in air for 4 hours. The structure, texture, and morphology of complex oxides and nanocomposites based on them were studied by a complex of physicochemical methods: XRD, Raman spectroscopy, SEM and TEM with elemental analysis, impedance spectroscopy. The oxygen mobility was investigated by temperature programmed isotopic oxygen exchange with C¹⁸O₂. To measure the proton and total conductivity, the synthesized nanocomposites were sintered on a compact laboratory hot press in flow of Ar at 800 °C and 50 MPa during 15 min, with further calcination at 1100 °C for 4 hours.

According to XRD data, the reduction into metals occurred in the reactor during the interaction of metal salts and supercritical isopropanol with the formation of alloys of the composition Co_{0.52}Cu_{0.48} and Co_{0.81}Cu_{0.19} with admixtures of nickel, copper and copper oxide. The obtained lanthanum-calcium ortonioabates La_{0.99}Ca_{0.01}NbO₄ are a mixture of two phases - monoclinic and tetragonal. With an increase of the calcination temperature, the crystallization of both phases increases, and the ratio of phases changes towards increase of the monoclinic phase La_{0.99}Ca_{0.01}NbO₄ content. According to IR spectroscopy data, the absorption spectral regions of Nb-O groups in the [Nb⁵⁺ O₄]³⁺ tetrahedron are in the region of 600 cm⁻¹. Vibrations in the region of

800 and 430 cm^{-1} correspond to the monoclinic phase $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_4$, which is in good agreement with the XRD data. The introduction of a doping titanium cation did not make it possible to obtain $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{Nb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$ single-phases, in addition to the main monoclinic phase, metaniobates of lanthanum and $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ admixtures are formed. With an increase of the amount of introduced titanium, the amount of impurity phases also increases.

Complete reduction of nickel, copper or cobalt to the metallic state did not occur during supercritical synthesis of nanocomposites. Samples of nanocomposites are a mixture of oxides such as monoclinic $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_4$, $\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}$, NiO , Co_3O_4 , and nickel-copper solid solution. According to scanning transmission electron microscopy, the distribution of lanthanum, niobium, and copper in the nanocomposite samples is uniform, but relatively large nickel particles are encountered.

To study the conductivity of materials based on lanthanum orthoniobates, ceramics with a relative density of $\sim 90\%$ were obtained. The calcination temperature required to obtain dense tablets was 1300 $^\circ\text{C}$ for 4 hours, which is lower than for samples obtained by the solid state synthesis method (>1500 $^\circ\text{C}$ and >15 hours). To obtain dense samples of nanocomposites, hot pressing under 50 MPa and 1100 $^\circ\text{C}$ was used to avoid cracking and deformation of the tablets. After high-temperature annealing of nanocomposites, no degradation of proton conductivity is observed, its value is $\sim 10^{-3}$ S cm^{-1} at 500 $^\circ\text{C}$.

Thus, the use of supercritical alcohols makes it possible to obtain nanocomposites containing metallic nickel and copper, their alloys, as well as lanthanum orthoniobates in one stage. The introduction of additional Ni, Cu, or Co cations leads to the stabilization of the monoclinic phase $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_4$. In general, this technique of synthesis in supercritical fluids can be used to prepare components of proton-conducting membranes of a certain composition.

Acknowledgements:

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the governmental order for Boreskov Institute of Catalysis (project AAAA-A21-121011390054-1).

ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ

3-1

ОСОБЕННОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУРНОГО БЕМИТА

Федотов А.В.

Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ

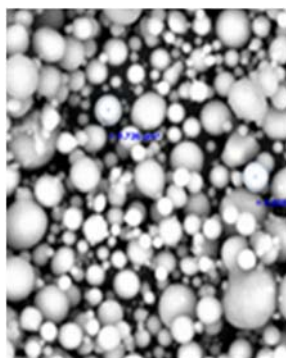
fedotov48@list.ru

Метод гидротермального синтеза бемита ($AlOOH$) из порошков алюминия экологически чистый и позволяет практически за одну технологическую операцию получить наноструктурный порошок заданной дисперсности и морфологии с одновременным получением водорода и тепла [1].

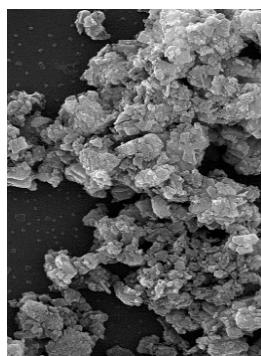
При нормальных условиях частицы алюминия покрыты сплошной оксидной пленкой. При нагреве в гидротермальных условиях происходит растворение оксидной пленки и ее растрескивание в результате термических напряжений и смена диффузионной лимитирующей стадии окисления на стадию химической реакции. При нагревании в пленке возникают растягивающие напряжения, расчет которых проводили по безмоментной теории оболочек. Анализ механических напряжений, показал, что, нагрев уже на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к разрушению пленки и окислению ювенильной поверхности частиц алюминия.

Процесс окисления в гидротермальных условиях отличается от окисления в воздушной среде. В гидротермальных условиях происходит непрерывное образование пленки бемита и ее разрушение за счет давления водорода, образующегося на реакционной поверхности. Диффузионная стадия не является лимитирующей и процесс идет непрерывно до полного окисления алюминия. Это объясняет высокую скорость процесса, в результате которого полное окисление порошков алюминия марки АСД-4 и АСД-6 происходит за 40-320 сек [2].

Объемные изменения, происходящие при химической реакции, рассчитывали для порошка алюминия марки АСД-6, средний размер частиц которого составлял $7,2\text{ }\mu\text{m}$. Расчет показал, что объем образующегося водорода в 47 раз превосходит объем частицы. Выделяющийся водород оказывает давление превосходящее прочность бемита и разрушает (измельчает) образующийся слой. По нашему мнению, этот механизм отвечает за превращение частиц алюминия микронного размера в наноразмерные частицы бемита образующие агрегаты уже в процессе синтеза (рис. 1).



(a)



(б)

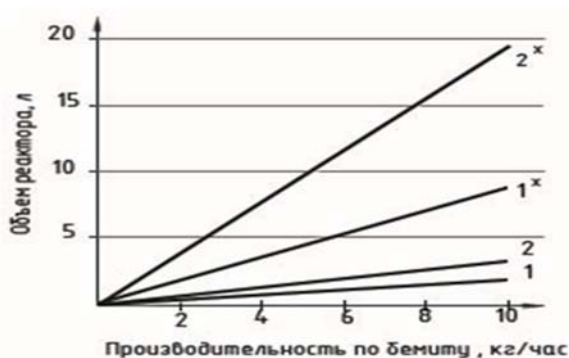


Рис.1. Фотографии исходного порошка алюминия (а) и агрегатов бемита (б) (увеличение 600)

Рис. 2. Зависимость необходимого объема реактора от производительности по бемиту: 1,1* - порошок АСД – 6; 2,2* - порошок АСД-4; 1,2 – T= 330 °C; 1*,2* - T= 300 °C

Разработана математическая модель объемных изменений реактора гидротермального окисления алюминия идеального смешения непрерывного типа. В гидротермальных условиях суммарный объем пульпы и пароводородной смеси соответствует объему реактора. Объем продуктов химической реакции (V , л) рассчитывали, как сумму приведенных объемов компонентов смеси в соответствии с законом Амага, т. е. как сумму произведений масс компонентов продуктов реакции на их удельный объем в гидротермальных условиях. На рис. 2 приведены рассчитанные зависимости объема реактора от марки порошка алюминия ($S_{уд.}=0,35$ м²/г для порошка марки АСД-4 и $S_{уд.}=0,54$ м²/г для порошка марки АСД-6) и температуры в реакторе. Как видно уменьшить объем реактора можно за счет использования порошка алюминия большей дисперсности и повышения температуры. Минимизация реакционного пространства особенно важна для гидротермальных процессов учитывая фактор безопасности подобных реакторов, работающих при высоких температуре и давлении. Высокие скорости окисления позволяют уменьшить объем реактора до 2 л при производительности до 10 кг в час.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Минобрнауки РФ по Соглашениям о предоставлении субсидии №14.607.21.0126 от 27.10.2015 г. (Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI60715X0126) и №14.613.21.0004 от 22.08.2014 г. (Уникальный идентификатор проекта RFMEFI61314X0004).

Список литературы

1. Патент РФ №2223221, МПК C01F 7/42, C01B 3/10 Способ получения гидроксидов или оксидов алюминия и водорода / Берш А.В., Жуков Н.Н., Иванов Ю.Л. Иконников В.К., Мазалов Ю.А., Рыжкин В.Ю., Трубочев О.А.
2. Берш А.В., Лисицын А.В., Сороковиков А.И., Власкин М.С., Мазалов Ю.А., Школьников Е.И. Исследование процессов генерации пароводородной смеси в реакторе гидротермального окисления алюминия // Теплофизика высоких температур. 2010. Том 48. №6. С. 908–915.

C-1

FEATURES OF HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED BOEHMITE

Fedotov A.V.

Federal Scientific Agroengineering Center VIM

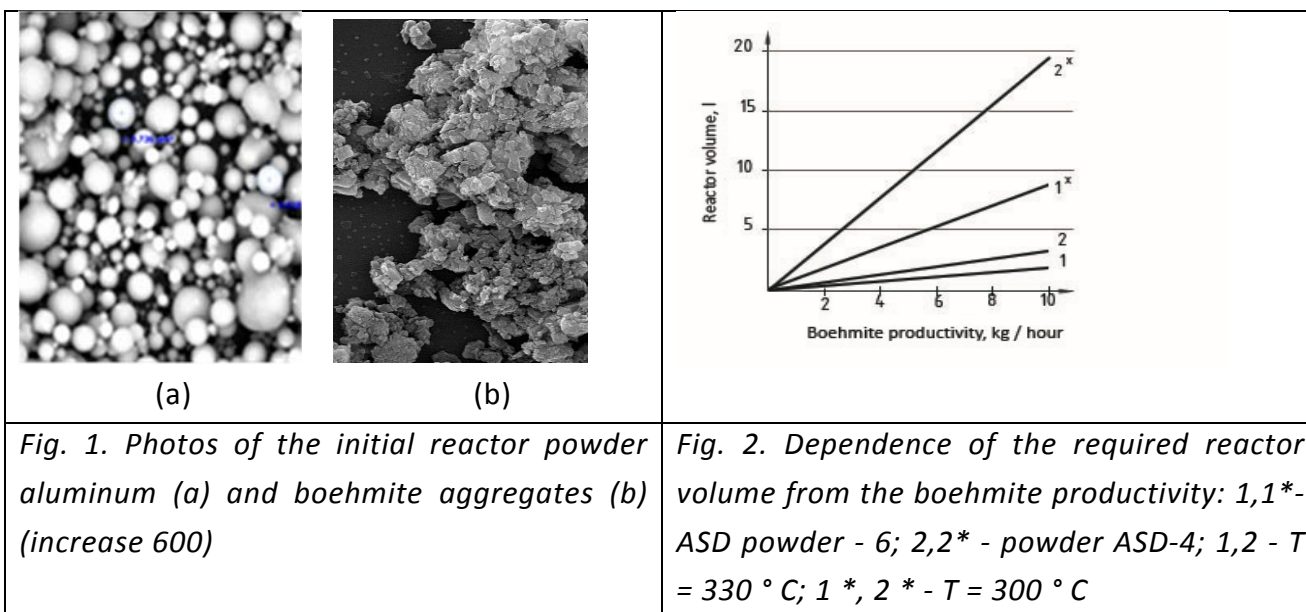
fedotov48@list.ru

The method of hydrothermal synthesis of boehmite (AlOOH) from aluminum powders is environmentally friendly and allows practically in one technological operation to obtain a nanostructured powder of a given dispersion and morphology with simultaneous production of hydrogen and heat [1].

Under normal conditions, aluminum particles are covered with a continuous oxide film. When heated under hydrothermal conditions, the oxide film dissolves and cracks as a result of thermal stresses, and the diffusion-limiting stage of oxidation changes to the stage of a chemical reaction. Upon heating, tensile stresses arise in the film, which were calculated using the momentless theory of shells. Analysis of mechanical stresses showed that heating already by 10°C leads to destruction of the film and oxidation of the juvenile surface of aluminum particles.

Oxidation under hydrothermal conditions is different from oxidation in air. Under hydrothermal conditions, a boehmite film is continuously formed and destroyed due to the pressure of hydrogen formed on the reaction surface. The diffusion stage is not limiting and the process goes on continuously until the complete oxidation of aluminum. This explains the high speed of the process, as a result of which the complete oxidation of aluminum powders of the ASD-4 and ASD-6 brands occurs in 40-320 seconds [2].

Volumetric changes occurring during the chemical reaction were calculated for the ASD-6 aluminum powder, the average particle size of which was $7.2\ \mu\text{m}$. The calculation showed that the volume of the generated hydrogen is 47 times greater than the volume of the particle. The released hydrogen exerts a pressure exceeding the strength of boehmite and destroys (grinds) the formed layer. In our opinion, this mechanism is responsible for the transformation of micron-sized aluminum particles into nanosized boehmite particles forming aggregates already in the process of synthesis (Fig. 1).



A mathematical model of volumetric changes in an ideal mixing continuous-type aluminum hydrothermal oxidation reactor has been developed. Under hydrothermal conditions, the total volume of the slurry and the steam-hydrogen mixture corresponds to the volume of the reactor. The volume of the products of a chemical reaction (V, L) was calculated as the sum of the reduced volumes of the mixture components in accordance with Amag's law, i.e., as the sum of the products of the masses of the components of the reaction products by their specific volume under hydrothermal conditions. Figure 2 shows the calculated dependences of the reactor volume on the grade of aluminum powder ($S_{sp} = 0.35 \text{ m}^2 / \text{g}$ for powder grade ASD-4 and $S_{sp} = 0.54 \text{ m}^2 / \text{g}$ for powder grade ASD-6) and the temperature in the reactor. As can be seen, it is possible to reduce the volume of the reactor by using aluminum powder of greater dispersion and increasing the temperature. Minimizing the reaction space is especially important for hydrothermal processes, given the safety factor of such reactors operating at high temperature and pressure. High oxidation rates can reduce the reactor volume to 2 liters with a capacity of up to 10 kg per hour.

The work was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under the Grant Agreements No. 14.607.21.0126 of 27.10.2015. (Unique identifier of the agreement RFMEFI60715X0126) and No. 14.613.21.0004 of 22.08.2014. (Unique project ID RFMEFI61314X0004).

References

1. RF patent No. 2223221, IPC C01F 7/42, C01B 3/10 Method of obtaining hydroxides or oxides of aluminum and hydrogen / Bersh A.V. Zhukov N.N., Ivanov Yu.L. Ikonnikov V.K., Mazalov Yu.A., Ryzhkin V.Yu., Trubachev O.A.
2. Bersh A.V., Lisitsyn A.V., Sorokovikov A.I., Vlaskin M.S., Mazalov Yu.A., Shkolnikov E.I. Investigation of the Processes of Generation of a Steam-Hydrogen Mixture in the Reactor of Hydrothermal Oxidation of Aluminum. // Thermal physics of high temperatures. 2010. Volume 48. No. 6. P. 908-915.

Утилизация сточных вод процесса эпоксидирования пропилена в сверхкритической воде с использованием гетерогенных катализаторов

Аетов А.У., Фан К.М., Мазанов С.В., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М.

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
aetovalmaz@mail.ru*

К одной из серьезных проблем любого химического производства относится утилизация образующихся сточных вод (СВ). На данный момент современные методы утилизации СВ (термическое обезвреживание, захоронение и др.) бывают не всегда эффективны. Дальнейшее исследование новых путей очистки органических стоков является важной научно-технической задачей. Так, технология окисления, осуществляемая в водной среде в сверхкритических флюидных условиях, представляет собой один из экологически чистых способов переработки промышленных и бытовых отходов. В своей основе процессы окисления в сверхкритической водной среде проходят с образованием либо диоксида углерода и воды для углеводородных соединений, либо с образованием азота и пероксида азота для азотосодержащих соединений. Также стоит отметить, что большая доля отходов химических производств - это водные растворы органических и неорганических соединений, в которых содержатся ценные компоненты, которые безвозвратно теряются в процессе очистки и утилизации [1]. Экономические издержки предприятия, наряду с экологическими проблемами, обуславливают невозможность эффективного и рентабельного подхода к выделению ценных компонентов из сточной отмывной воды и, тем самым, не находят отражения в технологической схеме промышленного производства. На промышленной площадке ПАО «Нижнекамскнефтехим» реализован метод совместного получения оксида пропилена и стирола. Одним из используемых там и важных катализаторов является молибденсодержащий катализатор. Любой катализатор имеет срок службы, ограниченный уровнем активности и целостностью структуры носителя. В благоприятном варианте по окончании данного срока катализатор может быть подвергнут регенерации. К примеру, используемый молибденовый комплекс после отмывки продукта реакции концентрируется в отмывной воде, которая подвергается лишь термическому обезвреживанию, в результате чего соли молибдена высокой стоимости теряются, распределяясь в дымовых газах и соответствующем расплаве. В рамках задачи разработки технологии утилизации этого водного стока была модернизирована и запущена оригинальная экспериментальная установка проточного действия, позволяющая реализовывать процесс окисления, осуществляемый в сверхкритических флюидных условиях для чистой воды. Отличительной особенностью данной установки является использование высокочастотного индукционного нагревателя и каталитического блока для использования гетерогенных катализаторов [2].

В ходе экспериментальных работ авторами были проведены исследования процесса утилизации водного раствора молибденсодержащего водного стока, концентрацией в 5%, в диапазоне температур $T=673-873\text{K}$, $P=25\text{МПа}$, с избытком кислорода 200%, служащего окислителем. На рисунке 1 приведены результаты данных работ в виде зависимости эффективности процесса (относительно значений химического потребления кислорода (ХПК) продуктов реакции и исходного образца) от температуры.

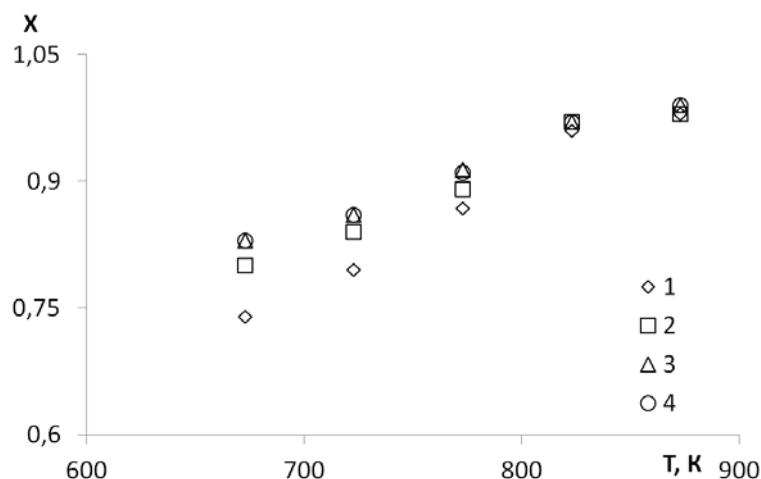


Рис. 1. Зависимость эффективности процесса (X) от температуры процесса: 1 – без катализаторов, 2 – с использованием ацетата железа, 3 – с использованием гидроксида железа, 4 – с использованием оксидов марганца

Было установлено существенное снижение значения качественного показателя чистоты воды – ХПК для получаемого продукта реакции в сопоставлении с ХПК исходного водного стока. Также следует отметить, что применение катализаторов приводит к более интенсивной окисляемости по сравнению с экспериментом без участия катализатора. некаталитическим вариантом реализации процесса. Так, наибольший эффект наблюдается при использовании оксидов марганца и гидроксидов железа.

По результатам ИК-масс-спектрометрии наблюдается значительное снижение количества токсичных органических веществ в продукте реакции. В полученных образцах неорганического остатка установлено присутствие молибдена в количестве 2.3 % масс., который и является целевым продуктом для последующего извлечения традиционными методами.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, соглашение № 18-29-06041.

Литература:

- [1] Р.А. Каюмов, А.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров. // Утилизация молибденсодержащего отхода с использованием сверхкритических флюидных сред. 2016. 143 с.
- [2] Ф.М. Гумеров // Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность. 2019. 440 с.

Utilization of waste water from the propylene epoxidation process in supercritical water using heterogeneous catalysts

Aetov A.U., Fan K.M., Mazanov S.V., Usmanov R.A., Gumerov F.M.
Kazan National Research Technological University
aetovalmaz@mail.ru

One of the serious problems of any chemical production is the disposal of the generated waste water (WSS). At the moment, modern methods of waste disposal (thermal neutralization, disposal, etc.) are not always effective. Further research into new ways of treating organic wastewater is an important scientific and technical task. Thus, the oxidation technology, carried out in an aqueous medium under supercritical fluid conditions, is one of the environmentally friendly methods of processing industrial and domestic waste. Basically, oxidation processes in a supercritical aqueous medium take place with the formation of either carbon dioxide and water for hydrocarbon compounds, or with the formation of nitrogen and nitrogen peroxide for nitrogen-containing compounds. It is also worth noting that a large share of waste from chemical industries is aqueous solutions of organic and inorganic compounds, which contain valuable components that are irretrievably lost during the cleaning and disposal process [1]. The economic costs of the enterprise, along with environmental problems, cause the impossibility of an effective and cost-effective approach to the separation of valuable components from the waste water and, thus, are not reflected in the technological scheme of industrial production. At the industrial site of PJSC "Nizhnekamskneftekhim" a method of joint production of propylene oxide and styrene was implemented. One of the used and important catalysts is a molybdenum catalyst. Any catalyst has a lifetime limited by the level of activity and structural integrity of the support. Advantageously, at the end of this period, the catalyst can be regenerated. For example, the used molybdenum complex, after washing the reaction product, is concentrated in the wash water, which undergoes only thermal treatment, as a result of which high-value molybdenum salts are lost, being distributed in the flue gases and the corresponding melt. As part of the task of developing a technology for the utilization of this water runoff, an original experimental flow-through installation was modernized and launched, which makes it possible to implement the oxidation process carried out in supercritical fluid conditions for pure water. A distinctive feature of this unit is the use of a high-frequency induction heater and a catalytic unit for the use of heterogeneous catalysts [2].

In the course of experimental work, the authors studied the process of utilization of an aqueous solution of molybdenum-containing water runoff, with a concentration of 5%, in the temperature range $T = 673-873\text{K}$, $P = 25\text{MPa}$, with an excess of 200% oxygen, which serves as an oxidizing agent. Figure 1 shows the results of these works in the form of the dependence of the process efficiency (relative to the values of the chemical oxygen demand (COD) of the reaction products and the initial sample) on temperature.

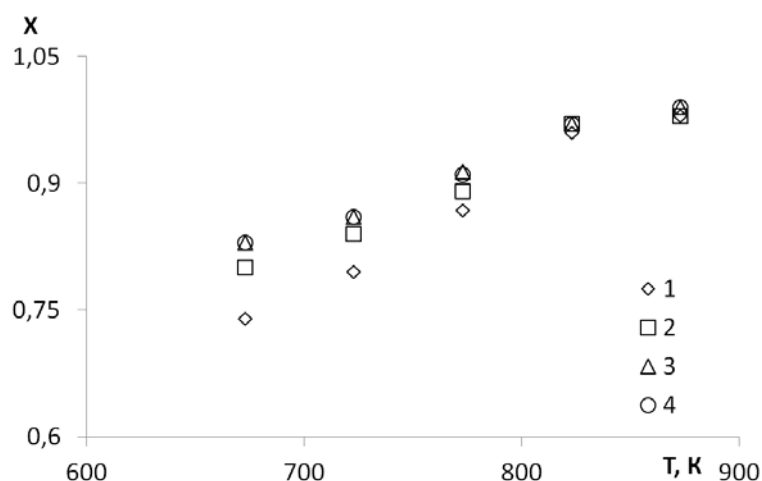


Figure: 1. Dependence of the process efficiency (X) on the process temperature: 1 - without catalysts, 2 - using iron acetate, 3 - using iron hydroxide, 4 - using manganese oxides

A significant decrease in the value of the qualitative indicator of water purity - COD for the resulting reaction product in comparison with the COD of the initial water runoff was found. It should also be noted that the use of catalysts leads to more intense oxidizability in comparison with the experiment without the participation of the catalyst. non-catalytic version of the process. Thus, the greatest effect is observed when using manganese oxides and iron hydroxides.

According to the results of IR-mass spectrometry, a significant decrease in the amount of toxic organic substances in the reaction product is observed. In the obtained samples of the inorganic residue, the presence of molybdenum in an amount of 2.3 wt% was established, which is the target product for subsequent extraction by traditional methods.

Acknowledgments: The work was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research, agreement No. 18-29-06041.

Bibliography:

- [1] R.A. Kayumov, A.A. Sagdeev, F.M. Gumerov. Utilization of molybdenum-containing waste using supercritical fluid media (2016). 143 p.
- [2] F.M. Gumerov. Supercritical fluid technologies. Economic feasibility (2019). 440 p.

Исследование процессов формирования имплантатов на основе полимеров с использованием сверхкритических флюидных сред

Кузнецова И.В., Гильмутдинов И.М., Сандугей Н.С., Гильмутдинов И.И., Сабирзянов А.Н.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
Казань, Россия
irinatotkstu@mail.com

Сверхкритические флюидные технологии являются перспективной альтернативой технологиям с использованием традиционных органических растворителей, используемым при импрегнации полимеров, особенно в медицинской области, где к чистоте полученных продуктов предъявляются особые требования. Были проведены исследования по приданию пористости образцам синтетических матриц в среде сверхкритического CO₂. [1-2] Исходные образцы представляли собой таблетки из полимолочной кислоты (PLA).

Проведены две серии опытов в зависимости от температуры выдержки и давлении обработки при прочих постоянных условиях. Первоначально обработка осуществлялась при температуре 50°C-90°C, давлении 30 МПа, времени обработки 180 минут, время сброса давления составляло 30 минут. Затем полученные образцы выдерживали при температуре 90°C в течении 120 минут. Целью исследования было определение температуры обработки, при которой пористость принимает максимальное значение. В следующей же серии опытов была проведена обработка при различных давлениях 10- 30 МПа, T=90°C время обработки составляло 180 минут, время сброса давления 30 минут. Образцы также подвергались последующей термообработке при температуре 90°C в течении 120 минут.

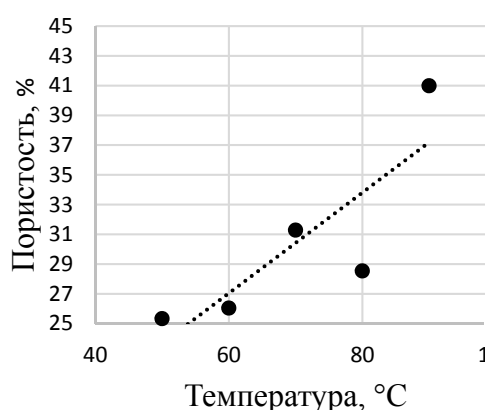


Рис. 1 Зависимость пористости PLA от температуры

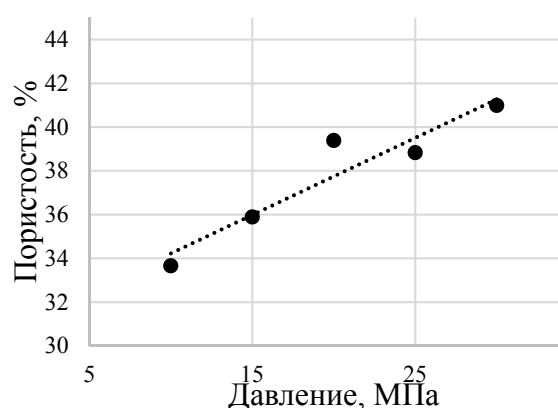


Рис. 2. Зависимость пористости PLA от давления в системе

С увеличением температуры экстрактора пористость увеличивается (рис. 1) Максимальная пористость была достигнута при 90°C и составляла 40,99%. Температура плавления полимолочной кислоты составляет 173-178 °C и при низких температурах

обработки происходит деструкция образца в следствии его малой пластичности. Тем самым можно сделать вывод, что наиболее приемлемым является использование более высокой температуры. С увеличением давления в системе пористость увеличивается (рис. 2.). Максимальная пористость была достигнута при давлении 30 МПа и составила 40,99%, что объясняется максимальным коэффициентом диффузии СК CO₂ при данных параметрах.

Импregnация ибупрофена проводилась при температуре 50°C в диапазоне давлений 10-30 МПа, время статической обработки составляла 60 мин., время динамической обработки составляло 120 мин. Содержание ибупрофена и его количество определялось методом измерения коэффициента пропускания и оптической плотности раствора этилового спирта частоты 96% и ибупрофена на спектрофотометре ПЭ-5400УФ. Результаты по спектрофотометрическому анализу высвобождения лекарственного средства из поверхности полимерного матрикса представлен на рис 3.

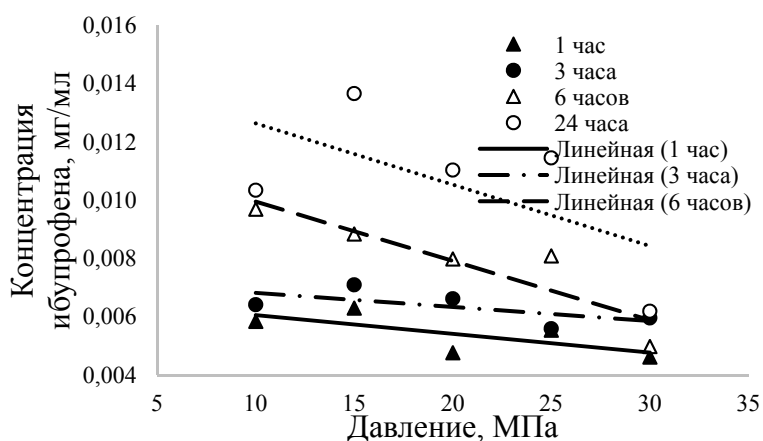


Рис. 3. Зависимость концентрации ибупрофена от давления обработки

При увеличении времени выдержки, в опытах по высвобождению ибупрофена, приводит к увеличению концентрации ибупрофена в силу менее развитой пористой структуры для заполнения которой требуется большее количество времени. Максимальное значение содержания ибупрофена было достигнуто при 15 МПа.

Были проведены анализы определения подострой токсичности. Создание пор в биоразлагаемом полимере *поликапролактоне* (PCL) осуществлялось при воздействии сверхкритического диоксида углерода при T=40 °C, давлении в системе 15 МПа, времени обработки 180 минут, время сброса давления составляло 30 минут. Далее осуществлялась сверхкритическая импregnация нестероидного противовоспалительного препарата индометацина при T=40 °C, P=40 МПа, $\tau_{\text{стат}}=30$ мин, $\tau_{\text{дин}}=60$ мин. В опытах использовали аутбредных мышей (самок) CD-1, SPF категории, Животных разделили на 3 группы: контроль, 5 intactных животных, опыт 1 – 5 мышей с имплантированной матрицей без индометацина, и опыт 2 - мышей с имплантированной матрицей с индометацином (И). Гистохимический анализ мышечной ткани в районе имплантата показал, что в контрольных образцах мышечной ткани intactных мышей патологий не выявлено, мышечные пучки плотные, ткань

не имеет разрывов. Анализ срезов мышечной ткани мышей после экстерпации имплантата без индометацина позволил выявить разрывы мышечных пучков, расширение кровеносных капилляров, что характерно для патологий мышц, развивающихся вследствие механического сдавливания. Признаки сдавливания, хотя и в меньшей степени, наблюдались в мышечной ткани мышей после экстерпации имплантата с индометацином. Следует отметить, что индометацин очевидно препятствовал развитию патологии сдавливания. Индометацина в исходной матрице составила 3,14 мкг/мг матрицы. В пробах матриц после имплантации и пребывания в организме мышей в течение 5 суток индометацин использованным методом выявлен не был. Можно сделать вывод, что лекарство перемещалось в область около имплантата и помогало животным не испытывать дискомфорт и болевой шок.

Благодарность: работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №18-79-00064.

Литература:

- [1] Кузнецова И.В.. Дессорбция сверхкритического диоксида углерода из полистирола с образованием пористых структур/ Кузнецова И.В., Николаев В.В. Гильмутдинов И.И., Гильмутдинов И.М., Сабирзянов А.Н.// Вестник КГТУ им. А.Н.Туполева 2020. №1. С.26-29
- [2] Kuznetsova I.V., Sandugey N.S., Gilmutdinov I.M., Gilmutdinov I.I., Sabirzyanov A.N., Study of the processes of cleaning biological and chemical substances from implants of biological origin using supercritical CO₂ / Journal of Physics: Conference Series. 2019. С.1-7

Investigation of the formation processes of polymer-based implants using supercritical fluids

Kuznetsova I.V., Gilmudinov I.M., Sandugey N.S., Gilmudinov I.I., Sabirzyanov A.N.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Kazan National Research Technological University", Kazan, Russia
 irinatotkstu@mail.com

Supercritical fluid technologies are a promising alternative to technologies using traditional organic solvents used in the impregnation of polymers, especially in the medical field where special requirements are imposed on the purity of the products obtained. Studies have been carried out to impart porosity to synthetic matrix samples in supercritical CO₂ [1-2]. The original samples were polylactic acid (PLA) tablets.

Two series of experiments were carried out depending on the holding temperature and the processing pressure under other constant conditions. Initially, the treatment was carried out at a temperature of 50 -90 ° C, a pressure of 30 MPa, a treatment time of 180 minutes, the pressure release time was 30 minutes. Then obtained samples were kept at a temperature of 90 ° C for 120 minutes. The aim of the study was to determine the processing temperature at which the porosity takes the maximum value. In the next series of experiments, processing was carried out at various pressures of 10-30 MPa, T = 90°C, the processing time was 180 minutes, the pressure release time was 30 minutes. The samples were also subjected to subsequent heat treatment at a temperature of 90 ° C for 120 minutes.

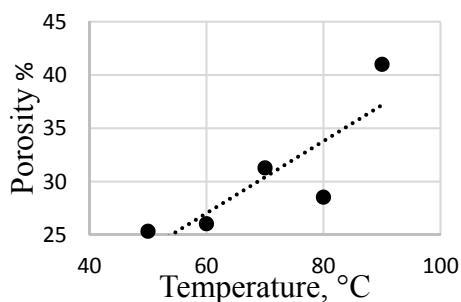


Figure: 1 Dependence of PLA porosity on temperature

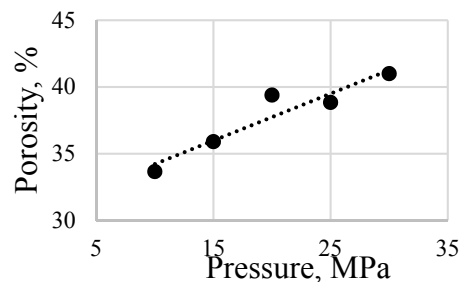


Fig. 2. Dependence of PLA porosity on system pressure

With an increase in the temperature of the extractor, the porosity increases (Fig. 1). The maximum porosity was reached at 90 °C and amounted to 40.99%. The melting point of polylactic acid is 173-178 °C and at low processing temperatures the sample is destroyed due to its low plasticity. Thus, we can conclude that the most acceptable is the use of a higher temperature. With increasing pressure in the system, the porosity increases (Fig. 2.). The maximum porosity was reached at a pressure of 30 MPa and amounted to 40.99% which is explained by the maximum diffusion coefficient of SC CO₂ at these parameters.

The impregnation of ibuprofen was carried out at a temperature of 50 ° C in the pressure range of 10-30 MPa, the static treatment time was 60 minutes, and the dynamic treatment time was 120 minutes. The content of ibuprofen and its amount were determined by measuring the transmittance and optical density of a solution of ethyl alcohol with a frequency of 96% and ibuprofen on a PE-5400UF spectrophotometer. The results of spectrophotometric analysis of drug release from the surface of the polymer matrix are shown in Fig. 3.

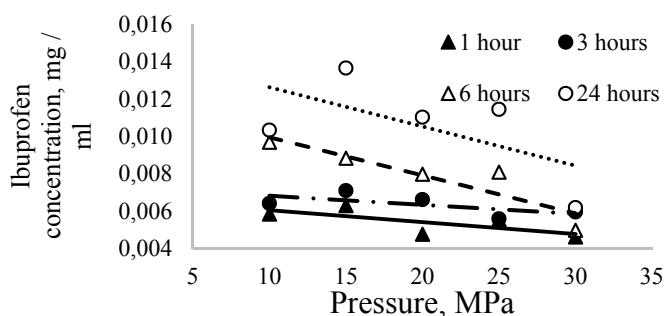


Figure: 3. Dependence of ibuprofen concentration on treatment pressure

With an increase in the holding time, in experiments on the release of ibuprofen, leads to an increase in the concentration of ibuprofen due to the less developed porous structure, which takes more time to fill. The maximum ibuprofen content was reached at 15 MPa.

Subacute toxicity analyzes were performed. The creation of pores in the biodegradable polymer polycaprolactone (PCL) was carried out under the influence of supercritical carbon dioxide at $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, pressure in the system 15 MPa, processing time 180 minutes, pressure release time was 30 minutes. Then, supercritical impregnation of the non-steroidal anti-inflammatory drug indomethacin was carried out at $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 40\text{ MPa}$, $\tau_{\text{stat}} = 30\text{ min}$, $\tau_{\text{din}} = 60\text{ min}$. In the experiments, outbred mice (females) CD-1, SPF categories were used. The animals were divided into 3 groups: control 5 intact animals, experiment 1 - 5 mice with an implanted matrix without indomethacin, and experiment 2 - mice with an implanted matrix with indomethacin (I). Histochemical analysis of muscle tissue in the area of the implant showed that no pathologies were revealed in the control muscle tissue samples of intact mice, the muscle bundles were dense, and the tissue had no breaks. Analysis of muscle tissue sections in mice after implant extirpation without indomethacin revealed ruptures of muscle bundles, dilation of blood capillaries, which is characteristic of muscle pathologies developing due to mechanical compression. Signs of constriction, albeit to a lesser extent were observed in the muscle tissue of mice after implantation with indomethacin. It should be noted that indomethacin apparently prevented the development of compression pathology. Indomethacin in the parent matrix was $3.14\text{ }\mu\text{g/mg}$ matrix. Indomethacin was not detected by the method used in matrix samples after implantation and stay in mice for 5 days. It can be concluded that the drug moved to the area near the implant and helped the animals not to experience discomfort and pain shock.

Acknowledgment: the work was carried out with the financial support of the RSF, project No. 18-79-00064.

Literature:

[1] Kuznetsova IV. Desorption of supercritical carbon dioxide from polystyrene with the formation of porous structures / Kuznetsova IV, Nikolaev VV Gilmutdinov I.I., Gilmutdinov I.M., Sabirzyanov A.N.// Bulletin of KSTU im. A.N. Tupolev 2020. №1. P. 26-29

[2] Kuznetsova I.V., Sandugey N.S., Gilmutdinov I.M., Gilmutdinov I.I., Sabirzyanov A.N., Study of the processes of cleaning biological and chemical substances from implants of biological origin using supercritical CO₂/ Journal of Physics: Conference Series. 2019. P.1-7

Лазерная диагностика критического состояния диоксида углерода

Чайкина Ю.А., Уманский С.Я.,

ФИЦ Химической физики им .Н.Н.Семенова РАН, Москва, Россия

jchaikina@yandex.ru

В работе показано, что совокупность экспериментальных приемов, использованных в работе [1] при изучении малоуглового рассеяния лазерного излучения критическим CO₂, совместно с гибридной моделью рассеяния света [2,3] может быть положена в основу диагностики статистических особенностей околоскритического состояния флюидов.

Гибридная модель рассеяния лазерного излучения критическим CO₂ была предложена в [2], сформулирована и верифицирована в [3]. Целью работ [2,3] было адекватное воспроизведение угловых распределений интенсивности рассеяния, полученных в [1], которые имели иную зависимость от угла рассеяния, чем интенсивности Орнштейна – Цернике.

В [3] было достигнуто удовлетворительное количественное соответствие между теоретическими и экспериментальными [1] распределениями интенсивности рассеяния. Таким образом, гибридная модель малоуглового рассеяния лазерного излучения критическим CO₂ была верифицирована.

Заметим: в отличие о теории Орнштейна – Цернике гибридная модель делит вклады в интенсивность рассеяния от парных корреляций и от корреляции флуктуаций плотности. Поскольку в [1] в области наблюдения фиксировался спекл – шум, предполагалось, что причиной рассеяния света критической средой являются именно корреляция флуктуаций плотности. Поэтому данные эксперимента [1] используем, чтобы определить зависимость дисперсии плотности и корреляционной длины критических флуктуаций плотности CO₂ от температуры.

Результаты диагностики приведены на Рис. 1 и 2. Температура T представлена параметром $\tau = \frac{T - T_c}{T_c}$, где T_c - критическая температура. Плотность среды равна критической плотности. Символами \circ и \bullet отмечены сверхкритические и субкритические состояния среды.

Мы видим, что ни дисперсия плотности, ни корреляционная длина не показывают критического λ - расхождения, так что околоскритическое состояние CO₂ в условиях [1] не может быть классифицировано как термодинамическое. Условия [1], являясь квазистационарными по отношению к времени жизни критических флуктуаций плотности CO₂, не нарушают локальное равновесие. Сделаем осторожное предположение, что околоскритическое состояние CO₂ неравновесно по своей природе.

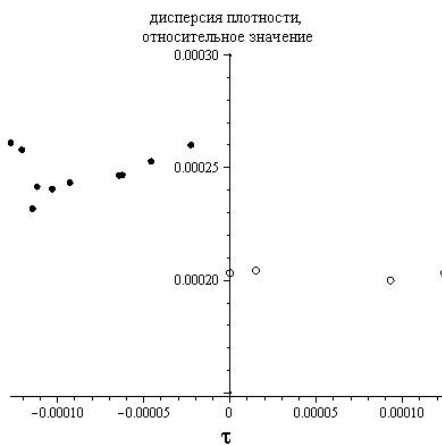


Рис. 1. Зависимость дисперсии плотности околокритического CO_2 от температуры.

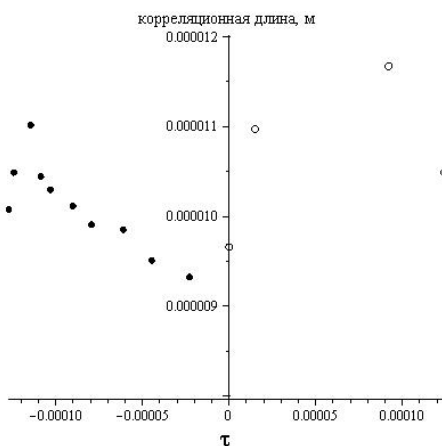


Рис. 2. Зависимость длины корреляций флуктуаций плотности от температуры.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания, государственный регистрационный номер АААА-А19-119012890064-7.

Литература:

- [1] Зимняков Д.А., Свиридов А.П., Коновалов А.М., Баграташвили В.Н. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2008.Т.3. №3. С.30-38.
- [2] Chaikina Yu.A.// Russian Journal of Physical Chemistry B. 2018. Vol.12. P. 1182–1192.
- [3] Chaikina Ju.A., Umanskii S.Ya.// Chemical Physics. 2020. Vol. 536. P.110795-110801.

Laser diagnostics of statistical proprieties for carbon dioxide critical state.

Chaikina Ju.A., Umanskii S.Ya.

*N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia.*

jchaikina@yandex.ru

We show that the set of experimental techniques used in [1] studying small-angle laser radiation scattering by critical CO₂, combined with a hybrid light scattering model [2, 3], could be the basis for diagnosing the statistical proprieties of the near-critical state of fluids.

The hybrid scattering model proposed in [2] was formulated and verified in [3]. The aim of works [2, 3] was to reproduce properly the angular distributions of the scattering intensity obtained in [1] because the measured intensities had a different dependence on the scattering angle than the Ornstein-Zernike ones.

In [3] we got a satisfactory quantitative agreement between the theoretical and experimental distributions of scattering intensity. Thus, the hybrid model of small-angle scattering of laser radiation by critical CO₂ was verified.

Note that unlike the Ornstein - Zernike theory the hybrid model parts the pair correlations and density fluctuation correlations contributions into scattering intensity. As the speckle noise was observed in [1] in the zone of monitoring, we assumed that under experimental conditions [1] the primary cause of light scattering is the correlations of density fluctuations. Let us use the experimental data [1] to look for the temperature dependence of the density variance and the correlation length of the critical fluctuations of the CO₂ as the medium passes its critical point in quasi-stationary way.

The results are shown in Figs. 1 and 2. Temperature T is represented by parameter $\tau = \frac{T - T_c}{T_c}$,

where T_c is the critical temperature. The density of fluid is critical. By symbols \circ and \bullet the supercritical and subcritical states of fluid are marked.

We see that neither density variance nor the correlation length show critical λ – shape divergence. So that near-critical state of CO₂ under conditions [1] cannot be classified as thermodynamic. Note that conditions [1] are quasi-stationary with respect to the lifetime of CO₂ critical density fluctuations, thus, they do not break the local equilibrium. Let us make a cautious assumption that the near-critical state of CO₂ is actually nonequilibrium.

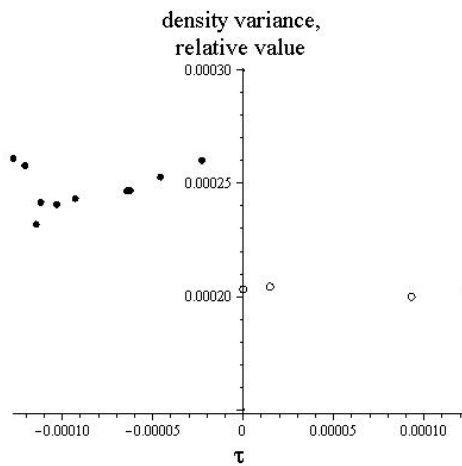


Fig.1. Temperature dependence of CO₂ critical density variance.

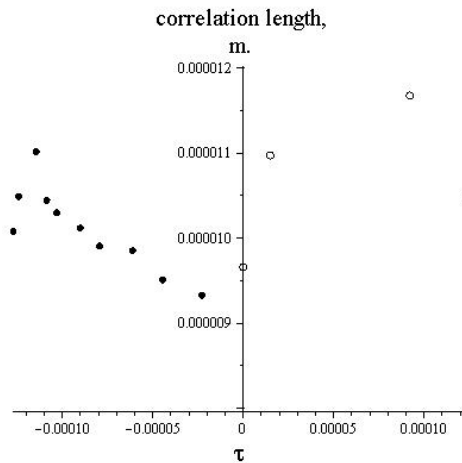


Fig.2. Temperature dependence of correlation length for CO₂ critical density fluctuations.

Appreciations: The study is funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the framework of the State assignment, State registration number AAAA-A19-119012890064-7.

Literature:

- [1] Zimnyakov D.A., Sviridov A.P., Konovalova A.M., Bagratashvili V.N. // Sverkhkrit. Fluidy Teor. Prakt. 2008. Vol. 3. № 3. C.30-38.
- [2] Chaikina Yu.A.// Russian Journal of Physical Chemistry B. 2018. Vol.12. P. 1182–1192.
- [3] Chaikina Ju.A., Umanskii S.Ya.// Chemical Physics. 2020. Vol. 536. P.110795-110801.

3-5

Производство азелаиновой (нонандиовой) кислоты из растительного сырья или отходов его переработки

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

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
usmanoff@gmail.com

Среди сложных эфиров дикарбоновых кислот наибольшим применением обладают эфиры адипиновой, азелаиновой и себаценовой кислот. Эфиры этих кислот обладают весьма пологой кривой зависимости вязкости от температуры в интервале от +100°C до -60°C, соответственно низкой температурой застывания, весьма малой испаряемостью, высокими термическими и термоокислительной стабильностями, не вызывают коррозию различных металлов и по этим показателям значительно превосходят минеральные масла. Азелаиновая кислота ($C_9H_{16}O_4$) является основой для синтеза компонентов моторных масел V группы. Важно отметить то, что азелаиновую кислоту и ее сложные эфиры можно получать из экологически чистого и возобновляемого растительного сырья или отходов его переработки [1-4]. В рамках выполнения НИОКР по договору с АО «ТАНЕКО» были проведены исследования синтеза азелаиновой кислоты из рапсового масла.

На первом этапе работ проведен гидролиз рапсового масла в Суб- и СКФ-условиях на установке периодического действия. Результаты представлены на рисунке 1.

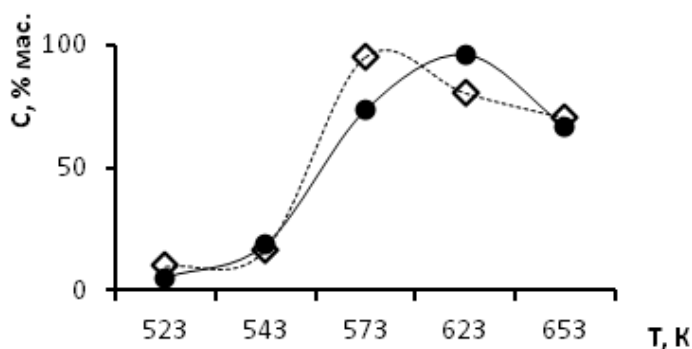


Рис.1. Зависимость содержания олеиновой кислоты от температуры при объемных соотношениях (вода:рапсовое масло): ● - 1:1; ◊ - 2:1

Максимальный выход олеиновой кислоты 94,9% масс.получен при T=573K, P=30МПа, соотношении вода:масло=2:1.

На втором этапе работ проведены экспериментальные исследования процесса окисления олеиновой кислоты в растворе уксусной, пероксидом водорода на поверхности гетерогенного палладиевого катализатора с образованием азелаиновой кислоты. Выход азелаиновой кислоты составил 99,492% масс. (рисунок 2, таблица 1).

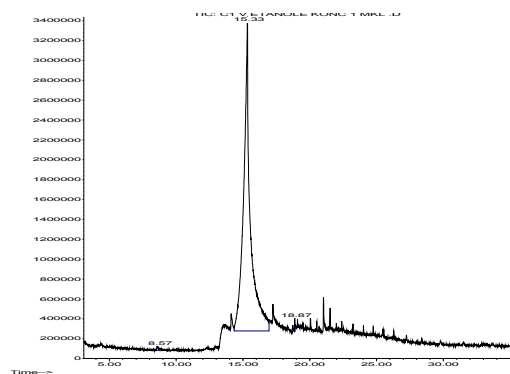


Рис.2. Хроматограмма образца продукта реакции окисления олеиновой кислоты

Таблица 1 – Содержание компонентов образца продукта реакции окисления олеиновой кислоты.

Время выхода, мин	Содержание, % масс.	Соединение
8,6	0,256	Пеларгоновая кислота
15,3	99,492	Азелаиновая кислота
18,9	0,251	Олеиновая кислота

На третьем этапе исследований были проведены эксперименты по этерификации азелаиновой кислоты диэтилгексильным спиртом в СКФ-условиях. Результаты хроматографического анализа продукта реакции представлены на рисунке 3. Содержание эфира азелаиновой кислоты составило 95,03% масс.

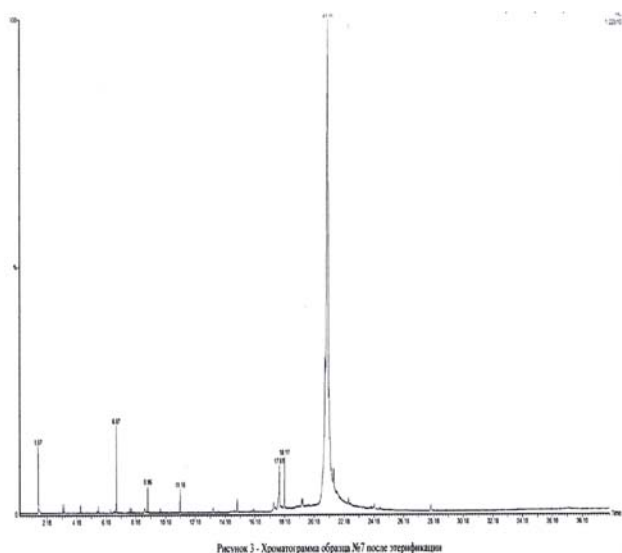


Рис.3. Хроматограмма образца продукта этерификации азелаиновой кислоты

Таблица 2 – Содержание компонентов образца продукта этерификации азелаиновой кислоты

Время выхода, мин	%	Название
3.31	0.12	Hexanal
4.42	0.18	Heptanal
5.64	0.08	Octanal
6.86	2.23	Nonanal
8.96	0.08	Nonanoic acid, ethyl ester
9.82	0.19	1,1-Diethoxynonane
17.45	0.51	Hexadecenoic acid, Z-11-
17.81	1.28	Ethyl 9-hexadecenoate
18.16	0.32	Hexadecanoic acid, ethyl ester
21.02	95.03	2-ethylhexyl azelinate

Благодарности: Работа выполнена в рамках НИОКР по договору № 518/13.02-04/18 с АО «ТАНЕКО».

Литература:

- [1] Chew C. // Journal Pre-proof. 2019. № 3. P. 54.
- [2] Терещук Л. В. // Вестник Казанского технологического университета. 2013. № 3. С. 1-6.
- [3] H. Xiao, Y. Li, H. Wang // J. Applied Energy. 2019. № 19. P. 1-10.
- [4] Ф.М. Гумеров // Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность. 2019. 440 с.

C-5

Production of azelaic acid from vegetable raw materials or its processing waste

Aetov A.U., Gabitov R.R., Mazanov S.V., Usmanov R.A., Gumerov F.M.
Kazan National Research Technological University
usmanoff@gmail.com

Among the esters of dicarboxylic acids, esters of adipic, azelaic and sebacic acids have the greatest application. The esters of these acids have a very flat curve of viscosity versus temperature in the range from +100°C to -60°C, respectively, a low pour point, very low volatility, high thermal and thermo-oxidative stability, do not corrode various metals, and in these indicators they significantly exceed mineral oils. Azelaic acid ($C_9H_{16}O_4$) is the basis for the synthesis of components of group V motor oils. It is important to note that azelaic acid and its esters can be obtained from environmentally friendly and renewable plant raw materials or its processing waste [1-4]. As part of R&D under an agreement with TANECO JSC, studies of the synthesis of azelaic acid from rapeseed oil were carried out.

At the first stage of the work, the hydrolysis of rapeseed oil was carried out under Sub- and SCF-conditions on a batch unit. The results are shown in Figure 1.

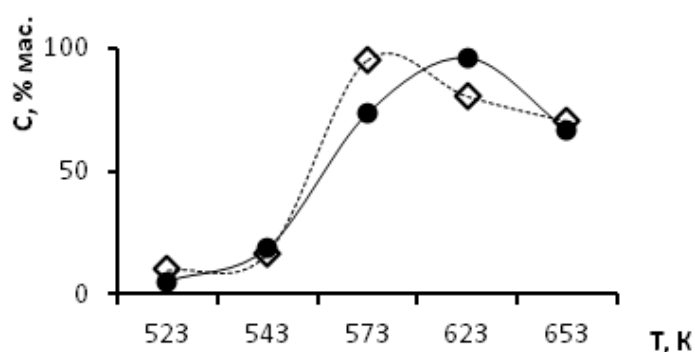


Figure 1. Temperature dependence of oleic acid content at volumetric ratios (water: rapeseed oil):
● - 1:1; ◇ - 2:1

The maximum yield of oleic acid 94.9% by weight was obtained at $T = 573K$, $P = 30MPa$, water: oil ratio = 2: 1.

At the second stage of the work, experimental studies of the oxidation of oleic acid in an acetic solution with hydrogen peroxide on the surface of a heterogeneous palladium catalyst with the formation of azelaic acid were carried out. The output of azelaic acid was 99.492% of the mass. (Figure 2, Table 1).

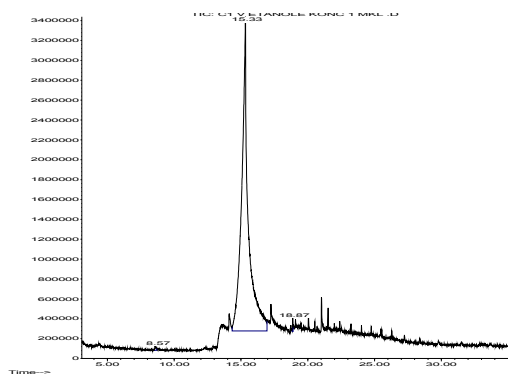


Figure: 2. Chromatogram of a sample of the product of the oxidation reaction of oleic acid

Table 1 - Content of the components of the sample of the reaction product of the oxidation of oleic acid

Exit time, min	Content,%wt.	Compound
8,6	0,256	Pelargonic acid
15,3	99,492	Azelaic acid
18,9	0,251	Oleic acid

At the third stage of research, experiments were carried out on the esterification of azelaic acid with diethylhexyl alcohol under SCF conditions. The results of the chromatographic analysis of the reaction product are shown in Figure 3. The content of azelaic acid ester was 95.03% of the mass.

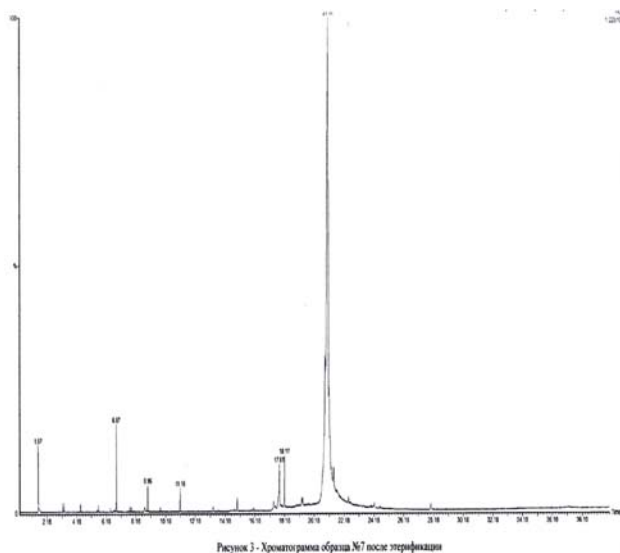


Figure: 3. Chromatogram of a sample of azelaic acid esterification product

Table 2 - Content of components of a sample of azelaic acid esterification product

Exit time, min	Content,% wt.	Compound
3.31	0.12	Hexanal
4.42	0.18	Heptanal
5.64	0.08	Octanal
6.86	2.23	Nonanal
8.96	0.08	Nonanoic acid, ethyl ester
9.82	0.19	1,1-Diethoxynonane
17.45	0.51	Hexadecenoic acid, Z-11-
17.81	1.28	Ethyl 9-hexadecenoate
18.16	0.32	Hexadecanoic acid, ethyl ester
21.02	95.03	2-ethylhexyl azelinate

Acknowledgments: The work was carried out within the framework of R&D under contract No. 518 / 13.02-04 / 18 with JSC TANECO.

Bibliography:

- [1] Chew C. // Journal Pre-proof. 2019. № 3. P. 54.
- [2] Tereshchuk L.V. // Bulletin of the Kazan Technological University. 2013. No. 3. S. 1-6.
- [3] H. Xiao, Y. Li, H. Wang // J. Applied Energy. 2019. № 19. P. 1-10.
- [4] F.M. Gumerov. Supercritical fluid technologies. Economic feasibility (2019). 440 p.

SUBCRITICAL WATER TECHNOLOGY AS ENVIRONMENTALLY-FRIENDLY APPROACH FOR RECOVERY OF ECOSYSTEMS FROM INDUSTRIAL AND AGRICULTURAL WASTES

Suzuki Toshikatsu ¹, Baldanova Rigjita²

¹ PCS Co., Ltd, Sapporo, Japan

² RB Genesis LLC, Fort Lee, USA
pcssuzuki@aol.com

In recent years, pollution and environmental problems such as production of industrial, agricultural, medical, radioactive and different types of hazardous wastes are getting worse and

Table 1. Comparison of respiration volume of compost mixtures at room temperature of 29°C

Elapsed time after mixing (min)	Finished compost 130g, U-tube height difference (mm)	Ripe Compost 100g + Sapporo Compost, U-tube height difference (mm)	Ripe Compost 100g + Subcritical Water Fertilizer 30g U-tube height difference (mm)
15	5	6	80
30	5	4	80
90	5	3	47
120	3	8	80

become a social problem all over the world. The concept of technical innovation which is converting conventional chemical processes to more sustainable and ecology friendly subcritical water (SCW) technology with many advantages, has been pursued in Japan. The equipment design process parameters of ALIN factor

y,

SRICS System, subcritical fertilizer ALIN-Pi developed by PCS CO Ltd. (PCS: Pollution Control Systems) are presented in this report. The unique properties of subcritical fluids such as ionic plasma hydrodynamic state [3-5], low dielectric constant and polarity make it a better replacement for organic solvents. This review demonstrated benefits of utilization various wastes by ALIN SCW treatment technology (Fig. 1). The SCW reactions were carried out in the temperature range of 430 ~493 K, a pressure range of 1.6 ~3.0MPa, and reaction times of 30~60 min. The wastes were decomposed into soluble proteins, organic acids, amino acids, low-molecular organic materials, and after

treatment converted into excellent products. ALIN recycles all types of wastes including medical waste except

glass, metal, silicone. As a result of processing if there is organic matter in the waste, fertilizer is obtained. When processing organic waste, fertilizer or animal feed is obtained. SQW treatment turns hard-degradable crystalline organic matter, polymeric organic matter (resin, etc.) and toxic organic matter (agricultural chemicals, antibiotics, etc.) into low-molecular weight biomass that

The five steps in the sub-critical water treatment process

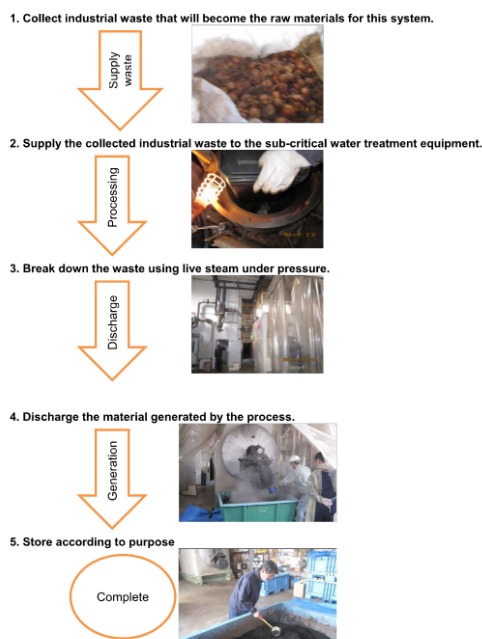
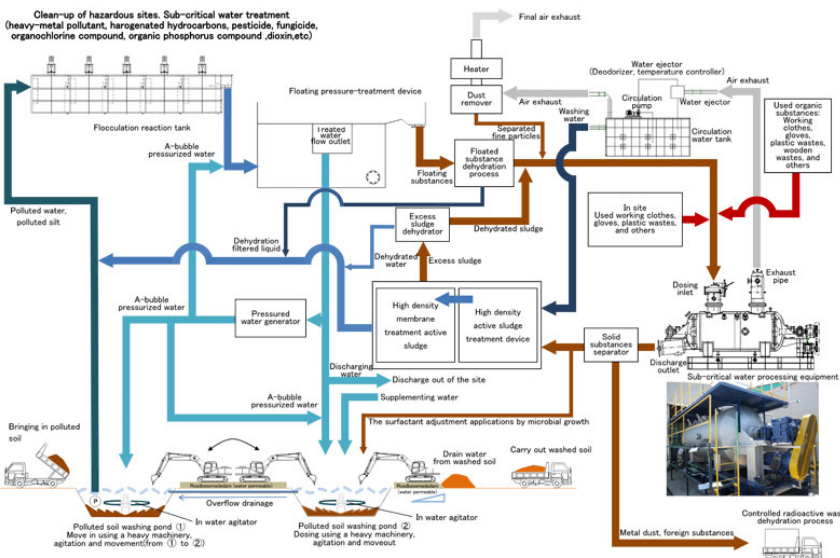


Fig. 2. Alin Factory at Mikasa

can be easy to handle and fermented by microorganisms naturally into nutritious compost in a short time (Tab. 1). The finished compost was hydrolyzed into high value-added organic subcritical fertilizer ALIN-Pi. The result shows that the agronomic parameters of plants supplied with ALIN-Pi fertilizer grew two times better compared to chemical fertilizer plants. This is a simple and fast technology which does not need pretreatment, require less reaction time, generate less corrosion and residues, do not use toxic solvents, dioxin does not occur and reduce the synthesis of degradation byproducts, does not take excessive labor costs [1].

The Srics System and SCW treatment of different types of hazardous wastes from contaminated areas and soils are presented.



(Fig. 3). [1-2, 6-16]

As a result of the Fukushima nuclear power plant accident in March 2011, massive amounts of soil were contaminated with radioactive Cs. It is shown desorption technique for removing Cs from contaminated area using SCW technology (Tab.2).

Fig. 3. SRIC System.

Table 2. Radioactivity measurement of floating device treatment of cleaning waste water in Minamisouma testsite, Fukushima (May 2013).

Sample	Cs-134(Bq/l)	Cs-137(Bq/l)	Cs-total(Bq/l)
Treated Water	1.2~2.0	2.2~3.6	3.4~5.4
Floated Separation	24000~42000	39000~70000	63000~110000

PCS Co., Ltd. has developed decontamination technology that applies the wastewater treatment technology and using own unique structured floating pressure-treatment device [2]. We have confirmed the performance of this technology in a polluted field in Koriyama city, Fukushima Prefecture. Moreover, SRIC system is designed to restore the natural purification capabilities of water resources. We propose regenerating and improving the self-purification capacities of rivers, lakes, marshes, and ponds.

Conclusion.

PCS Co., Ltd. provides SCW technologies to government and commercial organizations in Japan: Sendai City Subcritical Water Treatment Test Equipment, PCS Mikasa Plant (Medical Waste Treatment, International Laboratory for Subcritical Water Treatment), Kyushu Hayashi Milk Farm

(as a pre-treatment device for cow dung, straw treatment, and biomass power generation), Shari Town Garbage Disposal, Minami-Ise Town Garbage Disposal etc. Due to the unique properties of SCW treatment it offers a great opportunity to remediate and recovery global environment, water resources, soil contaminated with heavy metals, hazardous pollution.

References

- [1] Suzuki, Toshikatsu. PCS Co., Ltd., Patent 5792450, Patent 5438740, etc.
- [2] Suzuki, Toshikatsu (2016). Examination of the concept of volume reduction of contaminated soil Separation of fine silt, capture and volume reduction method for pollution organic matter. Decommissioning Report, Giho, (53), 28-37.
- [3] Baldanov M.M., Mokhosoiev M.V. 1985. The state of the ions in the electrolyte solutions in the approximation of ion plasma. J. Phys. Chem. 104 (39): 9067–9080.
- [4] Baldanov M. M. 1986. Approximation of ion plasmas and the theory of solutions of electrolytes. Izv. Univ. Chem. Chem. Technol. 29 (8): 38–44.
- [5] Baldanova D. M., Tanganov B. B. The plasma-hydrodynamic theory of ion state in electrolyte solutions in estimation of some properties. Academy of Natural Science, 2012.
- [6] Chemistry of Seas and Lakes: Trace Elements, Kyoto University Press (2005.3)
- [7] Hisashi Tanaka. Shoji Nakahara. Biological activity of metal ions Chemical Dogo vo.195 (1982.5).
- [8] John W Moore, Elizabeth Moore. Environmental chemistry, Eastern Michigan University. 1980 Academic Press Inc New York.
- [9] Masayo Takahashi and others. The latest technology of microbubbles. NTS Published in November 2006.
- [10] Satoshi Oomura Haruo, Tanaka Tomofusa, Tsuchiya. Nankodo Chemotherapy -Fighting Pathogenic Microorganisms and Cancer, (2009.4).
- [11] Serizawa Akiaki, Micro-nanobubbles basic micro, Journal of the Japanese Society of Marine Engineering. (2011、VOL46。 No.6).
- [12] Marine Microbes and Biotechnology 1991, 12,5 Gihodo Japan ISBN 4-7655-0220-1 C3045
- [13] Shoichi Fujita, Asakura Shoten. Toxicology Biological, Environmental and Ecosystem (2001, 6).
- [42] Takashi Nakayama, Hiroo Taisei, Hirofumi Taisei, and others. Mechanism and physiological activity of microbubbles, VOL23 P105-106 (2003).
- [15] Tetsuya Kanetaki. Pharmacology as the basis for medical drugs and toxicology, Ko1 Kato, (2005.9) Tokyo Chemical Do-jin Co., Ltd.
- [16] Yui Tonami, Hiroon Taisei, Hirobumi Taisei, and others. Physical properties and water purification of micro-bubbles, Journal of the Japanese College of Technology, Vol13, No.2p3-8 (2008).

Генерация водорода газификацией фенола и спиртов в сверхкритической воде

И.И. Мишанин^{1*}, Т.В. Богдан^{1,2}, А.Е. Коклин¹, В.И. Богдан^{1,2}

1 – Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

2 – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: arnochem@yandex.ru

Экспериментальное доказательство возможности использования водорода для выработки энергии появилось ещё в середине 19 века. И лишь со стремительным развитием в 2000-2010-х годах возобновляемой энергетики, прежде всего солнечной и ветряной генерации, экономически целесообразным стало бурное развитие водородной отрасли. Согласно оценкам к 2050 году на водород придется 18 % всех энергетических потребностей мира. В промышленности водород получают, в основном, из природного сырья: газа, нефти, угля и электролизом воды. Актуальным направлением исследований является получение водорода из возобновляемых ресурсов, продуктов переработки лигноцеллюлозных материалов: фенолы из лигнина, фурфуролы, этанол и бутанол из углеводов целлюлозы и гемицеллюлозы. Кроме того, фенолы являются канцерогенами и крайне токсичными загрязнителями водных ресурсов планеты. Одним из наиболее эффективных способов их утилизации является газификация фенолов в сверхкритической воде (СКВ).

В настоящей работе представлены результаты по газификации фенола, циклогексанола (гидрированного аналога фенола) и этанола в сверхкритической воде в диапазоне температур 500-700°C при давлении 30 МПа в реакторе проточного типа. Установлено, что полная газификация этанола достигается при температуре 650°C. Максимальная конверсия фенола составляет 96% при температуре 750°C, при этом степень газификации не превышает 30%. Показано, что увеличение газификации фенола возможно путем предварительного каталитического гидрирования фенола в циклогексанол. Полная конверсия циклогексанола в сравнимых условиях с фенолом в СКВ происходит при температуре 700°C со степенью газификации 70%.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-06072.

Hydrogen generation by gasification of phenol and alcohols in supercritical water

I.I. Mishanin^{1*}, T. V. Bogdan^{1,2}, A.E. Koklin¹, V.I. Bogdan^{1,2}

1 – N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

2 – Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

*E-mail: arnochem@yandex.ru

Experimental evidence of the possibility of using hydrogen for energy production dates back to the middle of the 19th century. And only with the rapid development in the 2000-2010s of renewable energy, primarily solar and wind generation, the rapid development of the hydrogen industry became economically feasible. According to estimates, by 2050, hydrogen will account for 18% of the world's energy needs. In industry, hydrogen is obtained mainly from natural raw materials: gas, oil, coal and water electrolysis. The actual direction of research is the production of hydrogen from renewable resources, products of processing of lignocellulosic materials: phenols from lignin, furfurals, ethanol and butanol from cellulose and hemicellulose carbohydrates. In addition, phenols are carcinogens and extremely toxic pollutants of the planet's water resources. One of the most effective ways of their utilization is the gasification of phenols in supercritical water (SCW).

This work presents the results on the gasification of phenol, cyclohexanol (a hydrogenated analog of phenol), and ethanol in supercritical water in the temperature range 500-700°C at a pressure of 30 MPa in a flow-through reactor. It was found that complete gasification of ethanol is achieved at a temperature of 650°C. The maximum conversion of phenol is 96% at a temperature of 750 °C, while the degree of gasification does not exceed 30%. It is shown that an increase in the gasification of phenol is possible by means of preliminary catalytic hydrogenation of phenol to cyclohexanol. Full conversion of cyclohexanol under comparable conditions to phenol into SCW occurs at a temperature of 700°C with a gasification degree of 70%.

Acknowledgements: the authors express their gratitude to the Russian Foundation for Basic Research (RFBR) for supporting the research conducted under grant 18-29-06072 MK.

Химический анализ сверхкритических флюидных CO₂-экстрактов некоторых казахстанских видов рода *Cucurbita*

Уванисканова Ж.Н.¹, Сейтимова Г.А.¹, Литвиненко Ю.А.¹, Бурашев Е.М.²

1 – Казахский национальный университет имени аль-Фараби, 050040, Алматы, Казахстан

2 – Центр физико-химических методов исследования и анализа, 050012, Алматы,

Казахстан

sitiqulnaz@mail.ru

Тыква (*Cucurbita*) относится к числу ценных овоще-бахчевых культур, плоды и семена которых имеют важное народнохозяйственное значение, как пищевые продукты, обеспечивающие диетическое и лечебно-профилактическое питание (снижают риск сердечно-сосудистых, онкологических и желудочно-кишечных заболеваний), являются сырьем для пищевой и фармацевтической промышленности.

Н.Б. Мельниковой и сотрудниками предложены препараты на основе масла семян тыквы *Cucurbita pepo*. Препараты на основе экстрактов и масла семян тыквы *Cucurbita pepo* позиционируются, как лекарственные средства с метаболическим, желчегонным, антиатеросклеротическим, регенерирующим, антиоксидантным, противовоспалительным фармакологическими эффектами. Ими установлено, что содержание ненасыщенных кислот в масле семян тыквы достигает 80 % от общего количества жирных кислот, что позволяет считать тыквенное масло перспективной субстанцией среди коммерчески доступных масел [1].

По данным исследований В.В. Ландина и его коллег [2] сок мякоти тыквы обладает выраженным эффективным гиполипидемическим действием, которое обусловлено тем, что в нем содержатся липофильная, гидрофильная фракции, они в сумме проявляют антиоксидантное действие. Липофильная фракция представлена каротином, перешедшим в сок после механического разрушения протопластов. Гидрофильная фракция содержит кислоту никотиновую, кислоту аскорбиновую и рибофлавин.

В Центре физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби нами начаты химические исследования следующих сортов тыкв: *Cucurbita moschata* – Мускат де Прованс, *Cucurbita pepo* – Кнуклхэд и *Cucurbita maxima* – Фарфорная кукла.

Определен качественный состав основных групп биологически активных веществ казахстанских видов тыквы, заготовленных из Алматинской области. Проведен сравнительный анализ химического состава некоторых видов тыквы (*Cucurbita*). Представлены результаты изучения минерального состава. Содержание токсичных тяжелых металлов (ртуть, мышьяк, кадмий, свинец) в растительном сырье не превышает допустимых нормативов. Исследован состав жирных кислот и витаминов. Высокая концентрация среди жирных кислот отмечена для пальмитиновой (15,751-25,405 %), олеиновой (6,917-30,172 %), γ-линоленовой кислоты (21,387-32,824 %). Максимальное значение витамина Е установлено у тыквы мускатной (*Cucurbita moschata*) сорт Мускат де Прованс. Обнаружено относительно

высокое содержание витаминов В₁ (2,536 мг/100г) и В₃ (2,340 мг/100г) в тыкке обыкновенной (*Cucurbita pepo*) сорт Кнуклхэд [3]. В связи с этим изучение химического состава некоторых казахстанских видов тыквы и разработка способов получения новых биологически активных комплексов является одной из актуальных задач.

Сверхкритические флюидные технологии являются перспективным способом переработки растительного сырья. Применение углекислоты (СО₂) вместо широко применяемых в пищевой и фармацевтической промышленности органических растворителей, для экстракции из растительного сырья биологически активных веществ и пищевых добавок, ингредиенты для получения лекарственных препаратов является актуальным и перспективным направлением технологии. Селективность и растворяющая способность сверхкритической СО₂ определяется его фазовым состоянием, которое в свою очередь зависит от параметров процесса извлечения-температуры и давления [4].

С целью выделения каротиноидов и других биологически активных веществ измельченное воздушно-сухое сырье тыквы сорта Мускат де Прованс (*Cucurbita mochata*) (1 кг) подвергнуто экстрагированию методом сверхкритической флюидной СО₂-экстракции, варьируя технологические параметры. Нами изучен процесс экстракции двуокисью углерода биологически активных веществ из тыквы Мускат де Прованс (Thar 1000 F, Thar Technologies, Inc., Pittsburgh, PA, USA). Для проведения экстракции растительного сырья сжиженными газами и сверхкритическими флюидами при давлениях 180-215 бар и температурах 40-60 °С. Установлено, что максимальный выход экстрагируемого вещества, для исследуемого растительного сырья является 40 °С, 190 бар. Найден оптимальный режим извлечения каротиноида и ликопина из тыквы методом сверхкритической флюидной экстракции с использованием в качестве растворителя сверхкритического диоксида углерода и со-растворителя этилового спирта. Количественный анализ каротиноидов и ликопина проведен методом УФ-спектрофотометрии, метод ТСХ позволяет качественно определить каротиноиды в тыкке.

Литература:

[1] Пегова Р.А., Воробьева О.А., Кольчик О.В., Большакова А.Е., Жильцова О.Е., Мельникова Н.Б. Растительные масла. Состав и перспективы использования масла семян тыквы *Cucurbita pepo* в терапии // Медицинский альманах. – № 2 (32) май 2014.

[2] Василенко Ю.К., Климова О.В., Ландин В.В. Гиполипидемическая активность морковного и тыквенного соков // Структурно-функциональные взаимодействия при компенсации нарушенных функций / Proceeding of UNESCO medical center «Unopa». Ессентуки, 2000. – Вып. 4. – С. 95-96.

[3] Ыскак Г.Е., Уванисканова Ж.Н., Сейтимова Г.А., Литвиненко Ю.А., Бурашева Г.Ш. Сравнительный анализ химического состава некоторых видов тыквы (*Cucurbita*) // Известия НТО «КАХАК». – 2020. – №1 (68). – С. 49-54.

[4] Мухаммадиев Б.Т., Джураева Л.Р. Параметрический анализ СО₂ экстракции растительных ингредиентов // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. – 2020. – № 2 (68). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/8733>

Разработка способа получения аэрогелей на основе альгината натрия с использованием аддитивных технологий

Цыганков П.Ю., Абрамов А.А., Меньшутина Н.В.

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

E-mail: pavel.yur.tsygankov@gmail.com

На сегодняшний день, аддитивные технологии являются перспективным способом получения изделий со сложной геометрией. Не смотря на огромное разнообразие методов и технологий трехмерной печати наиболее перспективной является прямая гелевая печать, которая реализуется в методе экструзии. При реализации данного подхода особое внимание уделяется физико-химическим свойствам материалов для печати. Они должны обладать заданной вязкостью, обеспечивать беспрепятственное продавливание через сопло экструдера и обладать способностью сохранять форму на протяжении всего процесса трехмерной печати. В данной работе приведены результаты исследования процесса 3D печати гелевыми материалами на основе частично сшитого полимера.

Одним из перспективных материалов для реализации технологии прямой гелевой печати является альгинат натрия. Альгинат натрия- природный биополимер, широко используемый в фармацевтической промышленности и медицине за счет возможности формирования гелей в физиологических жидкостях, высокой биodeградируемости и биодоступности. Кроме того, данное соединение проявляет тиксотропные свойства, то есть способно уменьшать вязкость под механическим воздействием и увеличивать ее в состоянии покоя. Данная особенность делает материал на основе альгината натрия привлекательным при реализации технологии прямой гелевой печати для получения аэрогелей со сложной макроструктурой[2]. Кроме того, альгинат натрия подвержен быстрому формированию устойчивой трехмерной структуры в растворах солей двухвалентных металлов (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}). Ионы металлов координируются с заряженными заместителями мономерных фрагментов, что приводит к образованию межцепочечных комплексов с участием нескольких гулуронатных фрагментов на соседних альгинатных цепочках. В зависимости от радиуса катиона металла и его концентрации в растворе, полученная трехмерная структура будет характеризоваться различными механическими свойствами.

В данной работе для реализации процесса трехмерной печати использовался раствор частично-сшитого альгината натрия. Для получения частично-сшитого альгината натрия производилось диспергирование альгината натрия в растворе хлорида кальция низких концентраций. Полученный раствор продавливался на поверхность рабочей области с помощью разработанного экструдера. После завершения процесса 3D-печати полученные структуры выдерживались в растворе хлорида кальция для завершения протекания процессов гелеобразования. Для получения аэрогелей проводилась замены растворителя на изопропиловый спирт и сверхкритическая сушка в среде CO_2 . Параметры процесса

сверхкритической сушки: 120 бар, 40 °С, расход диоксида углерода 500-700 г/ч. На рисунке 1 представлены фотографии материалов, полученных с использованием технологии прямой гелевой печати с последующей сверхкритической сушкой.

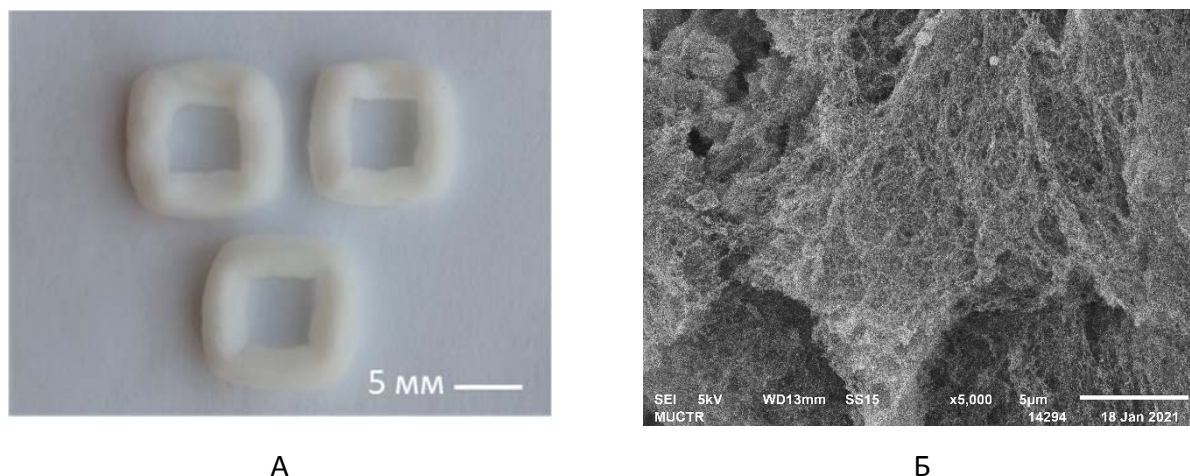


Рис.1. Аэрогели на основе альгината натрия полученные с использованием аддитивных технологий (А) внешний вид и (Б) изображение сканирующей электронной микроскопии

Таким образом, разработанная технология прямой гелевой печати является перспективным способом получения аэрогелей с заданной структурой, так как позволяет контролировать структурообразование на всех стадиях его получения.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России, FSSM-2020-0003.

Литература:

- [1] Smirnova I., Gurikov P. Aerogel production: Current status, research directions, and future opportunities // The Journal of Supercritical Fluids. – 2018. – Vol. 134. – Pp. 228-233.
- [2] Li H., Liu S., Lin L. Rheological study on 3D printability of alginate hydrogel and effect of graphene oxide // International Journal of Bioprinting. – 2016. – Vol. 22.

Method of obtaining alginate aerogels using additive technologies

Tsygankov P.Yu., Abramov A.A., Menshutina N.V.

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

E-mail: pavel.yur.tsygankov@gmail.com

Today, additive technologies are a promising way to obtain products with complex geometry. Despite the huge variety of methods and technologies of three-dimensional printing, the most promising is direct gel printing, which is implemented in the extrusion method. Particular attention is paid to the physical and chemical properties of printing materials (ink). The ink must have a predetermined viscosity, be able to be forced through the nozzle of the extruder and be able to maintain its shape throughout the entire 3D printing process. This work presents the results of a study of the process of 3D printing with gel materials based on a partially crosslinked polymer.

Sodium alginate is one of the promising materials for direct gel printing technology. Sodium alginate is a natural biopolymer widely used in the pharmaceutical industry and medicine due to the ability to form gels in physiological fluids, high biodegradability and bioavailability. In addition, this compound exhibits thixotropic properties, that is, it is capable of decreasing viscosity under mechanical stress and increasing it at rest. This feature makes the alginate material attractive for direct gel printing technology to obtain aerogels with a complex macrostructure [2]. Moreover, sodium alginate is susceptible to the rapid formation of a stable three-dimensional structure in solutions of divalent metal salts (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}). Metal ions are coordinated with charged substituents of monomeric fragments, which leads to the formation of interchain complexes with the participation of several guluronate fragments on adjacent alginate chains. Depending on the radius of the metal cation and its concentration in the solution, the resulting three-dimensional structure will be characterized by different mechanical properties.

In this work, a partially crosslinked alginate solution of was used for the 3D printing process. To obtain partially crosslinked sodium alginate, sodium alginate was dispersed in a low concentration calcium chloride solution. The resulting solution was pushed onto the surface of the working area using a developed extruder. After the completion of the 3D printing process, the resulting structures were kept in a calcium chloride solution to complete the gelation processes. To obtain aerogels, the solvent was replaced with isopropyl alcohol and supercritical drying in a CO_2 medium was carried out. Supercritical drying process parameters: 120 bar, 40 ° C, carbon dioxide flow rate 500-700 g / h. Figure 1 shows photographs of materials obtained using direct gel printing technology with subsequent supercritical drying.

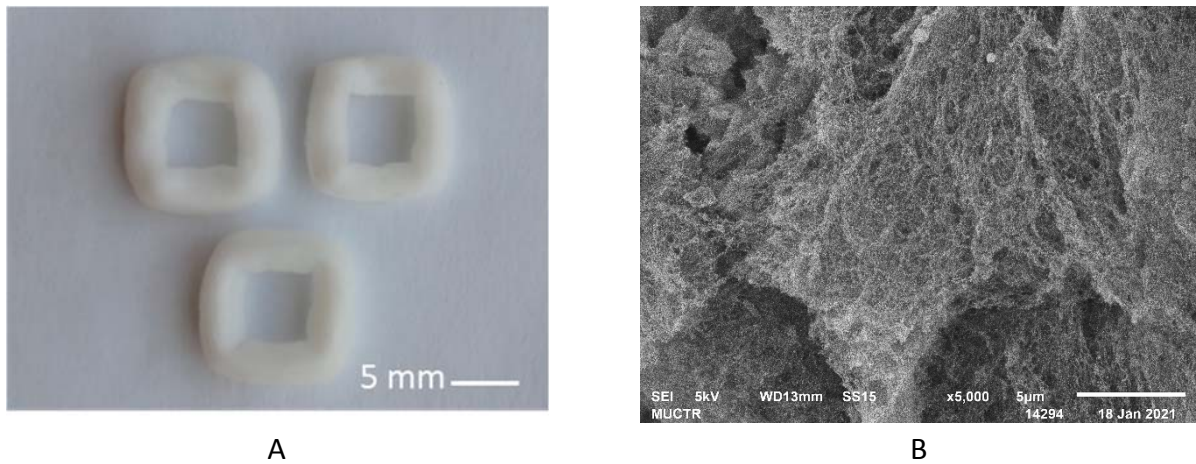


Fig.1. Alginate aerogel (A) appearance of the samples and (B) scanning electron microscopy

Thus, the developed technology of direct gel printing is a promising method for producing aerogels with a given structure, since it allows one to control structure formation at all stages of its production.

Acknowledgement. The research was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, FSSM-2020-0003.

References:

- [1] Smirnova I., Gurikov P. Aerogel production: Current status, research directions, and future opportunities // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2018. – Vol. 134. – Pp. 228-233.
- [2] Li H., Liu S., Lin L. Rheological study on 3D printability of alginate hydrogel and effect of graphene oxide // *International Journal of Bioprinting*. – 2016. – Vol. 22.

Перспективы применения субкритических водных экстрактов из семян подсолнечника

Павлова Л.В., Платонов И.А., Пудовкина С.А.
Самарский Университет, Самара, Россия
lora-pavlova@mail.ru

В качестве основы для производства кремов используется вода с добавлением масляной субстанции, а также всевозможных эмульгаторов, стабилизаторов и других наполнителей [1]. В плане совершенствования технологии производства косметических эмульсий возможна замена воды и масла, которые входят в состав кремов, на водный экстракт из какого либо масличного сырья. В рамках данной работы провели оценку извлечения масла и жирных кислот из семян подсолнечника водой в субкритическом состоянии. Извлечение проводили при температурах 160, 180 и 200°C и давлении 5 МПа в динамическом режиме на установке собственного производства. Семена подсолнечника очищали от кожуры, измельчали до размера кусочков около 3 мм. Оценка извлечения масла проводили после переэкстракции хлороформом. Установлено, что максимальное извлечение масла из семян подсолнечника происходит при 200°C. Кроме того хромато-масс-спектрометрический анализ полученных экстрактов показал наличие в экстрактах жирных кислот: каприновой, лауриновой, миристиновой, пальмитолеиновой, пальмитиновой, стеариновой, олеиновой, линолевой, азелаиновой и др.. Кроме жировой составляющей при экстракции субкритической водой из семян подсолнечника извлекаются углеводы, аминокислоты, витамин Е, витамин К, фитостеролы, глицин и глутаминовая кислота.

На основе полученных данных можно рекомендовать использовать субкритические водные экстракты из семян подсолнечника в качестве нетоксичной основы, содержащей масла и другие ухаживающие компоненты, в производстве косметических эмульсий.

Литература:

[1] Велиева М.Н. // Science of Europe. 2019. №36 (1). С. 3–8.

Prospects for the use of subcritical water extracts from sunflower seeds

Pavlova L.V., Platonov I.A., Pudovkina S.A.
Samara Univerity, Samara, Russia
lora-pavlova@mail.ru

Water with additions of oily substance and all kinds of emulsifiers, stabilizers and other fillers is used as the basis in cream products [1]. The improving of cosmetic emulsions production technology is possible by replacing water and oil – main parts of creams – with any water extracts, made out of oil raw materials. In the present work, we have assessed the oil and fatty acids extraction from sunflower seeds by water in a subcritical state. Extraction was carried out at the temperatures of 160, 180 and 200°C under the pressure of 5 MPa dynamically on the self-produced machine. Sunflower seeds were peeled and grinded into approximately 3 mm pieces. Oil recovery was evaluated after overextraction with chloroform. It was established that maximum of oil extraction from sunflower seeds occurs at 200 °C. Furthermore, gas chromatography-mass spectrometry analysis of the obtained extracts showed presence of fatty acids: capric, lauric, myristic, palmitoleic, palmitic, stearic, oleic, linoleic, azelaic etc. During subcritical water extraction of sunflower seeds were extracted, in addition to the fatty acids, carbohydrates, amino acids, vitamins E and K, phytosterols, glycine and glutamic acid.

Based on the obtained results, we can recommend sunflower seeds subcritical water extracts as a non-toxic basis, with oils and other skin-care components, for cosmetic emulsions production.

References:

[1] Velieva M.N. // Science of Europe. 2019. №36 (1). P. 3–8.

Извлечение йода и альгиновой кислоты из ламинарии японской в среде субкритической воды

Павлова Л.В., Платонов И.А., Пушкарев Г.А.
Самарский университет, Самара, Россия
lora-pavlova@mail.ru

Целью данной работы являлась оценка возможности извлечения йода из слоевищ ламинарии японской в среде субкритической воды при разной температуре для перспективы создания продуктов функционального питания.

В ходе исследования была проведена экстракция водой из сухих слоевищ ламинарии, приобретенной в аптечной сети, при температурах 130°C, 150°C и 170°C и давлении 5 МПа в динамическом режиме при скорости потока 1,7 мл/мин. Содержание йода в полученных экстрактах и в сухом растительном сырье определяли титриметрическим и колориметрическим методами [1]. Также было проведено исследование полученного при 170°C экстракта на содержание альгиновых кислот [1].

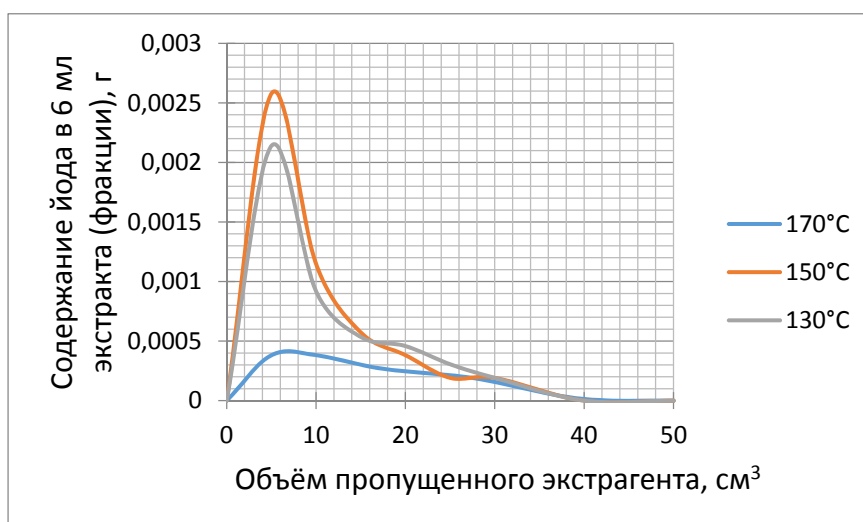


Рис. 1. Динамика извлечения йода в зависимости от объема экстрагента

После проведения исследования установлено: 1) йод возможно извлечь из ламинарии японской при экстракции субкритической водой при 130°C, 150°C и 170°C в динамических условиях; 2) максимальное извлечение йода при экстракции в динамических условиях происходит после пропускания 6 мл экстрагента; 3) степень извлечения йода из сырья при 130°C составляет 41,8% относительно содержания йода в сухом сырье, при 150°C – 48,6%, а при 170°C – 16,1%; 4) при повышении температуры проведения экстракции степень извлечения йода сначала возрастает, а при дальнейшем повышении температуры падает; 5) в экстрактах, полученных при 170°C, концентрация альгиновой кислоты составляет 0,007 г/см³.

Дальнейшие исследования будут направлены на оценку извлечения других полезных для организма человека веществ и анализ возможности их применения в функциональном питании, а содержащаяся в полученных экстрактах альгиновая кислота позволит упростить процесс получения продуктов, в состав которых входит агар-агар.

Литература:

1. ГОСТ 26185–84. Водоросли морские, травы морские и продукты их переработки. Методы анализа. М., 1984.

C-11

Extraction of iodine and alginic acid from *Laminaria japonica* by subcritical water

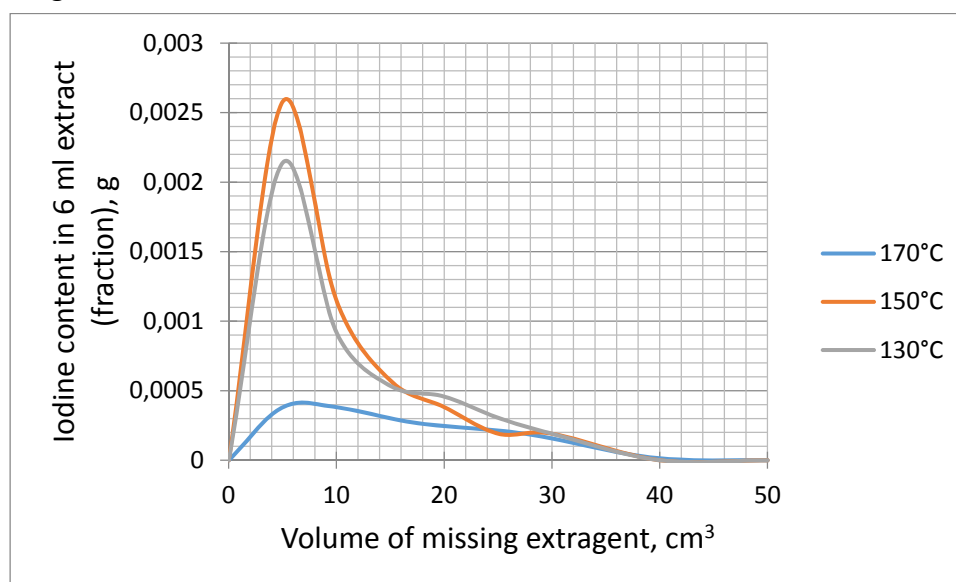
Pavlova L.V., Platonov I.A., Pushkarev G.A.

Samara University, Samara, Russia

lora-pavlova@mail.ru

The purpose of this work was to assess the possibility of extracting iodine from Japanese laminaria layers in subcritical water at different temperatures for the prospect of creating functional foods.

During the study, water was extracted from dry laminaria layers purchased in the pharmacy network at temperatures of 130°C, 150°C and 170°C and pressure of 5 MPa dynamically at a flow rate of 1.7 ml/min. Iodine content in the obtained extracts and in dry plant raw materials was determined by titrimetric and colorimetric methods [1]. The extract obtained at 170°C was also examined for alginic acid content [1].



Pic. 1. Dynamics of iodine extraction depending on extractant volume

After the study, it was established: 1) iodine can be recovered from Japanese laminaria by extraction with subcritical water at 130°C, 150°C and 170°C under dynamic conditions; 2) maximum iodine extraction under dynamic conditions occurs after passing 6 ml of extractant; 3) the degree of iodine recovery from the raw material at 130°C is 41,8% relative to the iodine content of the dry raw material, at 150°C – 48,6%, and at 170°C – 16,1%; 4) with an increase in the extraction temperature, the degree of iodine extraction first increases, and with a further increase in temperature, it decreases; 5) the extracts obtained at 170°C contain 0,007 g/cm³ alginic acids.

Further studies will be aimed at assessing the extraction of other substances useful for the human body and analyzing the possibility of their use in functional nutrition, and the alginic acid contained in the extracts will simplify the process of producing products that include agar-agar.

Literature:

1. GOST 26185–84.. M., 1984.

Создание антимикробных гибридных материалов на основе бактериальной целлюлозы с помощью технологий сверхкритических флюидов

Пигалёва М.А.¹, Рубина М.С.², Васильков А.Ю.², Садыкова В.С.³, Громовых Т.И.⁴,
Галлямов М.О.^{1,2}

1 – Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

2 – Институт Элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

3 - Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков им. Г. Ф.
Гаузе, Москва, Россия

4 - Первый московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова
(Сеченовский университет), Москва, Россия
pigaleva@polly.phys.msu.ru

В настоящее время пленки и другие изделия из бактериальной целлюлозы (БЦ) активно используются в медицинской промышленности благодаря ряду их уникальных свойств, таких как высокая влагопоглощающая способность, механическая прочность, высокая пористость, хорошая биосовместимость - эти свойства особенно важны при использовании в качестве перевязочных материалов для заживления ран и ожогов. Однако такой материал не способен предотвратить бактериологическое поражение раны. Модифицирование БЦ наночастицами активных металлов, бактерицидными полимерами, или антибиотиками расширяет возможности ее использования для различных биомедицинских приложений. При этом создание таких композитов с использованием сверхкритических технологий отвечает общей тенденции предпочтения экологически безвредных и потенциально гипоаллергенных растворителей.

Мы предлагаем новый зеленый подход к синтезу композитных пленок на основе бактериальной целлюлозы и биополимера хитозана, обладающего антимикробной активностью, в растворе угольной кислоты при высоком давлении CO₂. В такой среде хитозан способен проникать в объем матрицы БЦ и покрывать микрофибриллы БЦ в три раза эффективнее, чем в традиционном методе синтеза, при этом удельная поверхность материала увеличивается. Функционализация БЦ хитозаном, обладающим способностью к стабилизации металлических наночастиц, позволяет более равномерно наносить на поверхность БЦ такие частицы, известные своей антимикробной активностью. А использование метода металло-парового синтеза для генерации металлических наночастиц позволяет оставаться в рамках «зелёной» химии. Такие композиты мы предлагаем далее улучшить путём сверхкритической импрегнации антибиотиков в матрицу БЦ. Сверхкритическая импрегнация позволяет добиться более эффективной загрузки лекарственного средства, а также улучшения его биодоступности путём микронизации. Полученные композиты показали наибольшую активность к *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-06049мк.

C-12

Creation of antimicrobial hybrid materials based on bacterial cellulose using supercritical fluid technologies

Pigaleva M.A.¹, Rubina M.S.², Vasilkov A.Yu.², Sadykova V.S.³, Gromovykh T.I.⁴, Gallyamov M.O.^{1,2}

1 - Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

2 - Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds named RAS, Moscow, Russia

3 - Scientific Research Institute for the Research of New Antibiotics. G. F. Gauze, Moscow, Russia

4 - First Moscow State Medical University (Sechenov University), Moscow, Russia

pigaleva@polly.phys.msu.ru

Currently, films and other products made of bacterial cellulose (BC) are actively used in the medical industry due to a number of their unique properties, such as high moisture absorption capacity, mechanical strength, high porosity, good biocompatibility - these properties are especially important when used as dressings for healing wounds and burns. However, such material is unable to prevent bacteriological damage to the wound. Modification of BC with nanoparticles of active metals, bactericidal polymers, or antibiotics expands the possibilities of its use for various biomedical applications. At the same time, the creation of such composites using supercritical technologies corresponds to the general trend of preference for environmentally friendly and potentially hypoallergenic solvents.

We propose a new green approach to the synthesis of composite films based on bacterial cellulose and chitosan biopolymer, which has antimicrobial activity, in a carbonic acid solution at high CO₂ pressure. In such an environment, chitosan is able to penetrate into the volume of the BC matrix and cover BC microfibrils three times more efficiently than in the traditional synthesis method, while the specific surface area of the material increases. Functionalization of BC with chitosan, which has the ability to stabilize metal nanoparticles, makes it possible to apply more uniformly such particles known for their antimicrobial activity to the BC surface. And the use of the metal-vapor synthesis method for the generation of metal nanoparticles allows to stay within the framework of "green" chemistry. We propose to further improve such composites by supercritical impregnation of antibiotics into the BC matrix. Supercritical impregnation makes it possible to achieve a more efficient loading of the drug, as well as to improve its bioavailability through micronization. The obtained composites showed the highest activity against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*.

Acknowledgement. This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, grant 18-29-06049mk.

Переэтерификация пальмового масла и масла дерева ши в среде этанола в сверхкритических флюидных условиях

Мазанов С.В., Куагу Ж.-М., Ункпатэн Д.Д., Фонкоу М.Д., Гумеров Ф.М.

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
serg989@yandex.ru*

Биодизельное топливо, как альтернатива нефтяному дизельному топливу, набирает свою популярность не только в развитых странах и странах Евросоюза, но и выходит далеко за его пределы. В последнее время активность в данном направлении стали проявлять в странах экваториальных и южных широт. Имеющиеся там большие запасы пальмового масла и масла дерева ши могут быть использованы в задачах получения биодизельного топлива. Ввиду того, что данные масла содержат значительное количество насыщенных жирных кислот (пальмитиновая, стеариновая и др.) при атмосферных условиях эти масла находятся в твердой фазе. Тем самым при оценке качества биодизельного топлива, получаемого реакцией переэтерификации, важно учесть такое свойство топлива как вязкость, которая имеет большое значение при проектировании оборудования для процессов синтеза и использования биотоплива в дизельных двигателях. В отношении работы двигателя, топливо с высокой вязкостью, как правило, образует более крупные капли после инъекции, что может привести к ухудшению распыления топлива, увеличению отложений в двигателе, большому энергопотреблению и износу топливного насоса и элементов форсунок.

Реакция переэтерификации пальмового масла и масла дерева ши в среде этанола в сверхкритических флюидных условиях исследовалась в температурном интервале от 593 К до 653 К при давлении 30 МПа при мольных соотношениях «этиловый спирт – масло» от 15:1 до 42:1 на установке периодического типа.

Для измерения кинематической вязкости использовались стандартные вискозиметры ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,56 мм (с диапазоном измеряемой кинематической вязкости от 2 до 10 мм²*с⁻¹) и 0,73 мм (для диапазона от 6 до 30 мм²*с⁻¹) с длиной 216 мм (ГОСТ 10028-81).

На основании значений коэффициентов кинематической вязкости и, исходя из работ [1,2], проведенных с рапсовым маслом, установлены индивидуальные характеристики корреляционной зависимости между $\ln(u)$ соответствующего масла и концентрацией этиловых эфиров жирных кислот (ЭЭЖК) в продукте реакции:

$$\text{ЭЭЖК (\%)} = A \ln (u) + B \quad (1)$$

Значения констант уравнения (А, В) определены с помощью линейной аппроксимации вязкостно-концентрационной зависимости для гипотетических образцов продукта реакции, в которых отсутствует спиртовая компонента (масло и этиловые эфиры жирных кислот).

Результаты экспериментального исследования приведены на рис. 1:

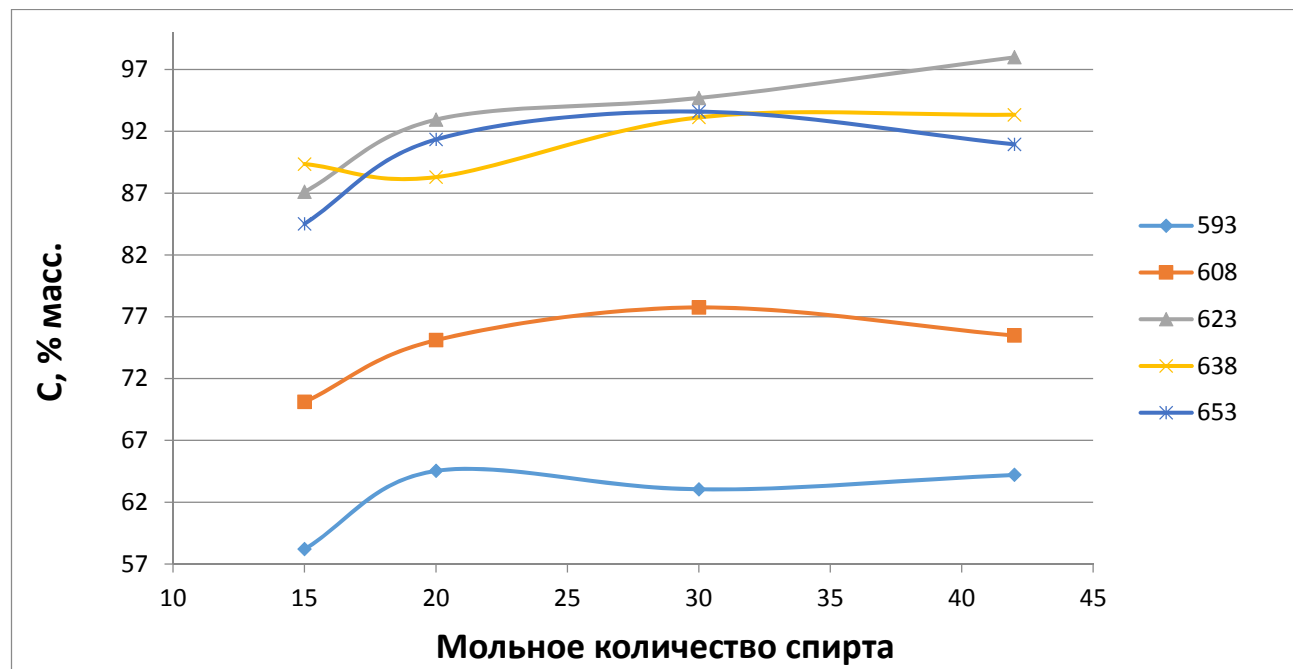


Рис. 1. Содержание ЭЖК в продукте реакции переэтерификации пальмового масла как фактор влияния мольного соотношения и температуры реакции

Ожидаемо (рис. 1), увеличение мольного соотношения исходных реагентов и температуры проведения процесса приводит к сдвигу реакции в сторону увеличения целевого компонента – эфиров жирных кислот. Увеличение температуры реакции свыше 623 К не приводит к увеличению количества эфиров, ввиду начала разложения эфиров ненасыщенных жирных кислот.

Благодарности: Работа выполнена совместно с ПАО «Танеко» в рамках договора № 518/13.02-04/18.

Литература:

- [1] A.R. Gabitova, S.V. Mazanov, R.A. Usmanov, Z.I. Zaripov, F.M. Gumerov, I.M. Abdulagatov // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2017. V.53. №1. P. 77-86.
- [2] Мазанов С.В., Усманов Р.А., Куагу Ж.М., Ункпатэн Д.Д., Фонкоу М.Д., Гумеров Ф.М., Зарипов З.И., Шаповалов Ю.А., Наурызбаев М.К // Промышленность Казахстана. 2019. №1 (105). С. 90-92.

The transesterification of palm oil and shea butter in ethanol under supercritical fluid conditions

Mazanov S.V., Kouagou J.-M., Hounkpatin D.D., Fonkou M.J., Gumerov F.M.
Kazan National Research Technological University
serg989@yandex.ru

The biodiesel fuel, as an alternative to petroleum diesel fuel, is gaining popularity not only in developed countries and the European Union, but also far beyond its borders. Recently, activity in this direction has begun to be shown in countries of equatorial and southern latitudes. The large reserves of palm oil and shea butter available there can be used in the tasks of obtaining biodiesel. Due to the fact that these oils contain a significant amount of saturated fatty acids (palmitic, stearic, etc.) under atmospheric conditions, these oils are in the solid phase. Thus, when assessing the quality of biodiesel fuel obtained by the transesterification reaction, it is important to take into account such a fuel property as viscosity, which is of great importance in the design of equipment for the synthesis and use of biofuels in diesel engines. In terms of engine performance, high viscosity fuels tend to form larger droplets after injection, which can result in poor fuel atomization, increased engine deposits, high energy consumption and wear on the fuel pump and injector elements.

The transesterification reaction of palm oil and shea butter in ethanol under supercritical fluid conditions was studied in the temperature range from 593 K to 653 K at a pressure of 30 MPa at molar ratios "ethyl alcohol - oil" from 15: 1 to 42:1 on a batch-type setup.

To measure the kinematic viscosity used standard VPZh-2 viscometers with a capillary diameter of 0.56 mm (with a range of measured kinematic viscosity from 2 to 10 mm²*s⁻¹) and 0.73 mm (for a range from 6 to 30 mm²*s⁻¹) with a length of 216 mm (GOST 10028-81).

Based on the values of the kinematic viscosity coefficients and, based on the works [1,2] carried out with rapeseed oil, individual characteristics of the correlation dependence between ln(ν) of the corresponding oil and the concentration of ethyl esters of fatty acids (FAEE) in the reaction product were established:

$$\text{FAEE (\%)} = A \ln (\nu) + B \quad (1)$$

The values of the constants of the equation (A, B) are determined using a linear approximation of the viscosity-concentration dependence for hypothetical samples of the reaction product, in which there is no alcohol component (oil and ethyl esters of fatty acids).

The results of the experimental study are shown in fig. 1:

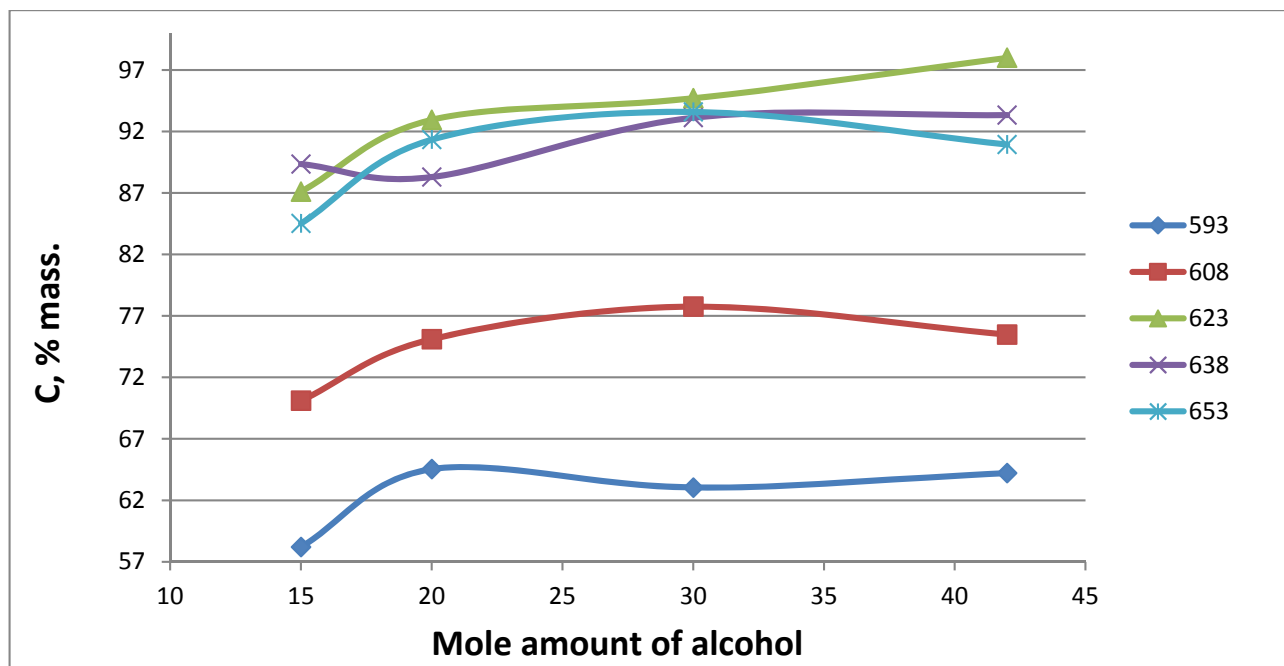


Fig. 1. The content of FFAE in the product of the transesterification reaction of palm oil as a factor of the influence of the molar ratio and reaction temperature

As expected (fig. 1), an increase in the molar ratio of the starting reagents and the temperature of the process leads to a shift in the reaction towards an increase in the target component - fatty acid esters. An increase in the reaction temperature above 623 K does not lead to an increase in the amount of esters, due to the onset of decomposition of esters of unsaturated fatty acids.

Acknowledgments: The work was carried out jointly with the public joint-stock company "Taneco" under contract № 518/13.02-04/18.

Literature:

- [1] A.R. Gabitova, S.V. Mazanov, R.A. Usmanov, Z.I. Zaripov, F.M. Gumerov, I.M. Abdulagatov // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2017. V. 53. № 1. P. 77-86.
- [2] Mazanov S.V., Usmanov R.A., Kouagou J.-M., Hounkpatin D.D., Fonkou M.J., Gumerov F.M., Zaripov Z.I., Shapovalov Yu.A., Nauryzbaev M .K // Industry of Kazakhstan. 2019. № 1 (105). P. 90-92.

Квантово-химическое исследование механизма и кинетики реакции сверхкритического водного окисления пропиленгликоля с участием кислорода воздуха

Габитова А.Р., Курдюков А.И., Гумеров Ф.М.
ФГБОУ ВО «КНИТУ», г.Казань
agabitova@inbox.ru

Было проведено исследование механизма и кинетики реакции окислительного дегидрирования пропиленгликоля триплетным кислородом путем квантово-химического моделирования.

Для расчета констант скорости реакции необходимо было произвести термодинамические расчеты с функционалом плотности B3LYP с базисом 6-311++G(df,p) в реализации программного пакета Gaussian 09[1], варьируя температуру от 323 до 773 К, что соответствует температурам проведения эксперимента СКВО пропиленгликоля.

На основании полученных термодинамических характеристик рассчитывалась константа скорости реакции (таблица 1) по формуле, с учетом псевдопервого порядка реакции:

$$K = k \cdot T \cdot h^{-1} \cdot e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

где k – константа Больцмана, ккал/К; T – температура, К; h – постоянная Планка, ккал*с; ΔG^\ddagger – энергия Гиббса, ккал/моль; R – универсальная газовая постоянная, ккал/моль*К

Таблица 1. Расчётные термодинамические параметры (в ккал/моль) и константы скорости прямой и обратной реакции пропиленгликоля с кислородом при температурах от 323 до 773 К

T, К	ΔG^\ddagger , ккал/моль	$\Delta G^\ddagger_{\text{об}}$, ккал/моль	K прямая, с ⁻¹	K обратная, с ⁻¹
323	34.88	1.93	1.64045E-11	3.32097E+11
373	34.84	2.01	2.92538E-08	5.15247E+11
423	34.81	2.09	8.92326E-06	7.32104E+11
473	34.78	2.19	0.000822382	9.57351E+11
523	34.76	2.22	0.031930729	1.28516E+12
573	34.74	2.28	0.66014098	1.60956E+12
623	34.72	2.34	8.452122079	1.95799E+12
673	34.71	2.39	73.97786741	2.34482E+12
723	34.69	2.45	485.4968146	2.73393E+12
773	34.68	2.5	2492.776908	3.15947E+12

На основании этих данных построен график зависимости $\lg K - 1/T$ (рис.1) для прямого направления окислительного дегидрирования пропиленгликоля триплетным кислородом воздуха (синяя линия) и обратного направления реакции (красная линия).

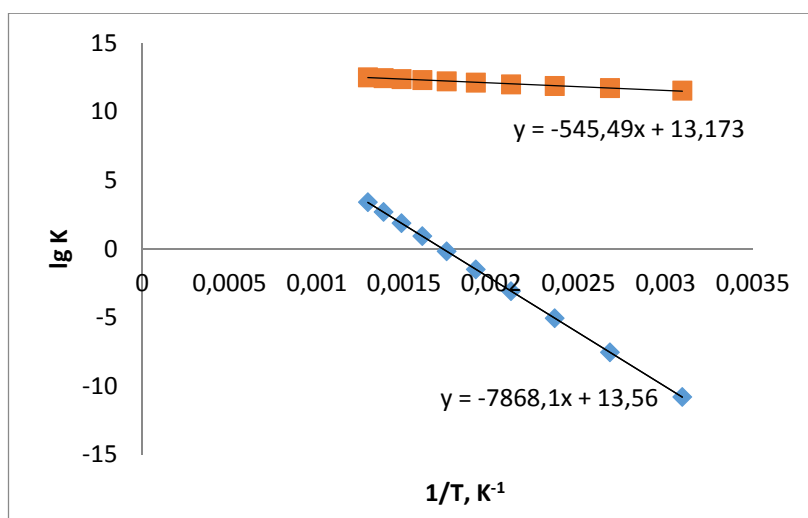


Рис. 1 Зависимость $\lg K - 1/T$ прямой реакции окислительного дегидрирования пропиленгликоля триплетным кислородом (синяя линия) и обратного направления реакции (красная линия)

Из графика видно, что с увеличением температуры константа скорости прямого направления реакции стремительно растет и увеличивается в $152 \cdot 10^{12}$ раз при температуре 773 K в сравнении с 323 K. Также наблюдается резкое снижение ХПК в этом же диапазоне температур при коэффициенте избытка окислителя равном 2 [2]. В результате проведения квантово-химического моделирования реакции окислительного дегидрирования пропиленгликоля триплетным кислородом воздуха была рассчитана константа скорости реакции. С увеличением температуры проведения эксперимента СКВО пропиленгликоля кислородом воздуха и снижением значения ХПК O_2 константа скорости реакции растет, а соответственно процесс интенсифицируется. Для снижения энергетического барьера, а соответственно и термодинамических параметров процесса можно рекомендовать применение катализаторов; для дальнейшей интенсификации процесса попробовать увеличить температуру проведения процесса и варьировать коэффициент избытка.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-06041.

Литература:

- [1] Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [2] A. Aetov, S. Mazanov, Z. Zaripov, F. Gumerov. MATEC Web Conf., 245 (2018) 12008 DOI: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201824512008>

C-14

A DFT study of the mechanism and kinetics of the propylene glycol supercritical water oxidation reaction with the participation of atmospheric oxygen

Gabitova A.R., Kurdyukov A.I., Gumerov F.M.

FSBEI HE "KNITU", Kazan

agabitova@inbox.ru

A DFT study of the mechanism and kinetics of the reaction of propylene glycol oxidative dehydrogenation with triplet oxygen was carried out. To calculate the reaction rate constants, it was necessary to perform thermochemical calculations with the density functional B3LYP with the 6-311 ++ G (df, p) basis set in the implementation of the Gaussian 09 software package [1], varying the temperature from 323 to 773 K, which corresponds to the temperatures of the experiment SKVO propylene glycol. Based on the obtained thermodynamic characteristics, the reaction rate constant (table 1) was calculated using the formula, taking into account the pseudo first order of the reaction:

$$K = k \cdot T \cdot h^{-1} \cdot e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

where k is the Boltzmann constant, $\text{kcal} \cdot \text{K}^{-1}$; T -temperature, K; h is Planck's constant, $\text{kcal} \cdot \text{s}$; ΔG^\ddagger - Gibbs energy, $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; R - universal gas constant, $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Table 1. Calculated thermodynamic parameters (in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) and rate constants of the forward and reverse reaction direction at temperatures from 323 to 773 K

T, K	ΔG^\ddagger , $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger_{\text{rev}}$, $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	K (forward direction of the reaction), s^{-1}	K (reverse direction of the reaction), s^{-1}
323	34.88	1.93	1.64045E-11	3.32097E+11
373	34.84	2.01	2.92538E-08	5.15247E+11
423	34.81	2.09	8.92326E-06	7.32104E+11
473	34.78	2.19	0.000822382	9.57351E+11
523	34.76	2.22	0.031930729	1.28516E+12
573	34.74	2.28	0.66014098	1.60956E+12
623	34.72	2.34	8.452122079	1.95799E+12
673	34.71	2.39	73.97786741	2.34482E+12
723	34.69	2.45	485.4968146	2.73393E+12
773	34.68	2.5	2492.776908	3.15947E+12

Based on these data, a graph of the $\text{Lg}K - 1/T$ dependence (Fig. 1) was constructed for the forward direction of the propylene glycol oxidative dehydrogenation with triplet oxygen (blue line) and the reverse direction of the reaction (red line).

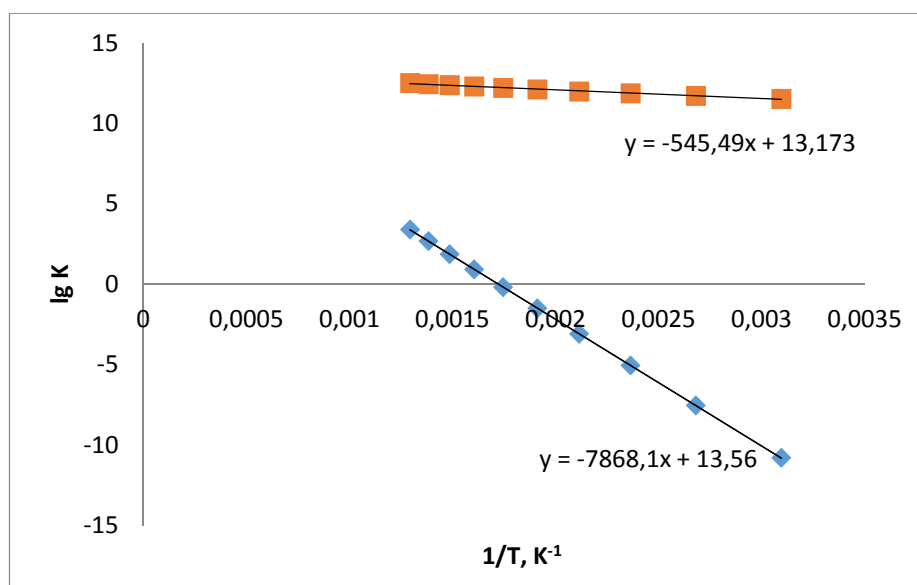


Fig. 1 Dependence $\lg K - 1/T$ of the forward reaction of the propylene glycol oxidative dehydrogenation with triplet oxygen (blue line) and the reverse direction of the reaction (red line)

The graph shows that with an increase in temperature, the rate constant of the forward direction of the reaction rapidly grows and increases by a factor of $152 \cdot 10^{12}$ at a temperature of 773 K in comparison with 323 K. A sharp decrease in COD is also observed in the same temperature range with an oxidant excess ratio equal to 2 [2]. As a result of a quantum-chemical simulation of the propylene glycol oxidative dehydrogenation by triplet oxygen, the reaction rate constant was calculated. With an increase in the temperature of the experiment for the SCWO of propylene glycol with atmospheric oxygen and a decrease in the COD O_2 , the reaction rate constant increases, and, accordingly, the process intensifies. To reduce the energy barrier and, accordingly, the thermodynamic parameters of the process, it is possible to recommend the use of catalysts; to further intensify the process, try to increase the temperature of the process and vary the O_2 excess ratio.

Acknowledgement. This work was supported by the Russian Science Foundation, grant № 18-29-06041.

References:

- [1] Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [2] A. Aetov, S. Mazanov, Z. Zaripov, F. Gumerov. MATEC Web Conf., 245 (2018) 12008 DOI: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201824512008>

Карбоксилирование фенола натрийэтилкарбонатом в сверхкритическом диоксиде углерода

Шалмагамбетов К.М., Жаксылыкова Г.Ж., Канапиева Ф.М.,
Кудайбергенов Н.Ж., Ауганбек Б.Г.

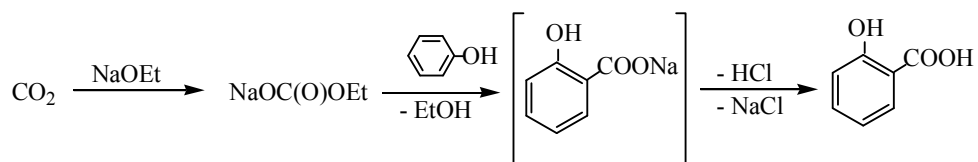
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

E-mail: kairshan@yandex.ru

Использование диоксида углерода в качестве источника углерода является актуальной проблемой современной органической химии и нефтехимии. В настоящее время в качестве сверхкритического флюида используют органические и неорганические соединения такие как N_2O , NH_3 , CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 , C_6H_6 , SF_6 , тем не менее довольно популярный широко используемый в качестве растворителя сверхкритических условиях является диоксид углерода[1].

В области сверхкритических флюидных технологии СКФТ и процессов более 80% исследования реализовано диоксидом углерода в сверхкритическом состоянии (критическая температура $-31,2\text{ }^\circ\text{C}$ и критическое давление $72,8\text{ атм}$) в зависимости от удобства. Кроме того диоксид углерода является негорючим и относительно не дорогим, не токсичным растворителем.

Исследована реакция карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в среде в среде сверхкритического диоксида углерода. Найдены оптимальные эффективные параметры процесса. Исследовано влияние сверхкритического диоксида углерода на ход реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом (используемое в качестве реакционной среды).



Эксперименты проводили при соотношении исходных реагентов. [Фенол]: [натрийэтилкарбонат] = 1:1 и 3:1. При различных параметрах (температура, давление и продолжительность реакции). Оптимальными параметрами проведения реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в среде сверхкритического диоксида углерода является соотношение исходных реагентов [фенол]: [натрийэтилкарбонат] 3:1, $P_{CO_2}=73\text{ атм.}$, $t=3\text{ часа}$.

В качестве исходных реагентов использовался фенол свежесинтезированный натрийэтилкарбонат, абсолютированный спирт и диоксид углерода. Опыты проводили в лабораторной установке автоклавного типа объемом 100 мл без применения растворителя.

Синтезированные соединения идентифицировали устройством определение температуры плавления Stuart SMP 30 (Великобритания) и по результатам спектроскопии IR-Fourier[3].

Литература:

- [1] Д. Ю. Залепугин, Н. А. Тилькунова, И. В. Чернышова, В.С. Поляков // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика, – 2006, – Т. 1, – № 1, – С. 27-51.
- [2] G. Manivannan, S.P. Swan. // Noyes Pub; New Jersey, – 1998, – P. 1-20.
- [3] Максудов Р.Н., Новиков А.Е., Тремасов Е.Н., Гумеров Ф.М. // Вестник Казанского технол. ун-та. – 2003, – №1. – С. 207-211.

Особенности применения кривых Безье при моделировании структур аэрогелей

Лебедев И.В., Колнооченко А.В., Меньшутина Н.В.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: igor170491@yandex.ru

Аэрогели на основе природных полимеров, таких как хитозан, альгинат и целлюлоза являются новыми перспективными функциональными материалами. Данные аэрогели хорошо подходят для использования в тканевой инженерии и в качестве носителей фармацевтических средств благодаря своим свойствам - развитой внутренней поверхности, высокой пористости, биоразлагаемости и биосовместимости.

Свойства аэрогеля существенно зависят от его структуры. Изменяя условия процесса его получения, можно широко варьировать его характеристики. Таким образом, получение аэрогеля с нужными свойствами под конкретные задачи связана с проведением большого количества экспериментальных исследований. Применение методов компьютерного и математического моделирования позволят решить эту проблему. Однако рассматриваемые аэрогели на основе природных полимеров имеют волокнистую структуру. Существующие методы моделирования структур в основном рассчитаны на аэрогели с глобулярной структурой, когда каркас аэрогелей состоит шарообразных глобул определенного диаметра.

В данной работе предлагается модель для генерации аэрогелей с волокнистой структурой, основанная на применении кривых Безье. Данная модель позволяет генерировать трехмерные структуры, состоящие из волокон, варьировать их толщину и пористость конечной структуры. Таким образом, модель использует в качестве входных параметров непосредственные экспериментальные данные и генерирует цифровые структуры, которые с высокой точностью соответствуют экспериментальным образцам.

На основе предлагаемой модели были проведены вычислительные эксперименты по генерации трехмерных цифровых структур волокнистых аэрогелей на основе целлюлозы. Были созданы цифровые структуры исследуемых аэрогелей, проведено сравнение с экспериментальными образцами, проведена оценка адекватности разработанной модели.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России, FSSM-2020-0003.

Bezier curves application features in modeling the aerogels structures

Lebedev I.V., Kolnoochenko A.V., Menshutina N.V.

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

E-mail: igor170491@yandex.ru

Aerogels based on natural polymers such as chitosan, alginate, and cellulose are promising new functional materials. These aerogels are well for use in tissue engineering and as carriers for pharmaceuticals due to their properties - a inner surface, high porosity, biodegradability, and biocompatibility.

The properties of an aerogel significantly depend on its structure. By changing the manufacturing process conditions, its characteristics can be widely varied. Thus, obtaining an aerogel with the required properties for specific tasks is associated with a large number of experimental studies. The application of computer and mathematical modeling methods will solve this problem. However, the considered aerogels based on natural polymers have a fibrous structure. The existing methods for modeling structures are mainly designed for aerogels with a globular structure, when the aerogel structure consists of spherical globules of a certain diameter.

In this work a model for the generation of aerogels with a fibrous structure, based on the use of Bezier curves is proposed. This model allows generating three-dimensional structures consisting of fibers, varying their thickness and porosity of the final structure. Thus, the model uses experimental data as input parameters and generates digital structures that closely correspond the experimental samples.

On the basis of the proposed model, computational experiments were carried out to generate three-dimensional digital structures of cellulose-based fibrous aerogels. Digital structures of the studied aerogels were generated. Generated structures were compared with experimental samples and the adequacy of the developed model was evaluated.

Acknowledgement. The research was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, FSSM-2020-0003.

Растворимость ацетил-ацетоната меди в сверхкритическом диоксиде углерода

Билалов Т.Р.^{1,2}, Мельникова В.Е.¹, Авраменко С.М.²

1 – ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия

2 – ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева–КАИ», Казань, Россия
E-mail vikamalishkina@gmail.com

Применение современных композитных материалов в авиастроении – это один из наиболее перспективных путей уменьшения расхода топлива так же увеличение грузоподъемности самолетов. Например, горизонтальное оперение Airbus 380 изготовлено почти целиком из пластика, усиленного углеродными волокнами, а в Airbus 350 и Boeing 787 Dreamliner более масштабно используют углеродные композиты. В плане электропроводности этим материалам еще очень далеко до алюминия. Молния чаще ударяет в выступающие части самолета, нос, хвост или крылья. Корпус самолета становится частью электрической цепи, и ток течет в зону с противоположным зарядом, образуется цепь земля-корпус самолета-облако либо облако-корпус самолета-облако.

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 композиты которые сами по себе обладали бы лучшими электрическими свойствами.

Композитные материалы изготавливают послойной склейкой слоев композита эпоксидной смолой которая плохо проводит электрический ток. Поэтому хорошими электропроводными свойствами обладает лишь верхний слой композитного материала. Сами по себе углеродные волокна являются кстати хорошими проводниками, но чтобы усилить механическую прочность волокна в разных слоях идут еще и в разных направлениях, это означает что даже если электрический ток и может распространяться между слоями, он проходит не так хорошо как в металле, что приводит к нагреву и разрушению материала.

Одним из возможных вариантов увеличения электропроводности композитных материалов является пропитка композитных материалов органо-металлическими комплексами, в частности ацетил-ацетонатом меди, в среде сверхкритического диоксида углерода, с целью повышения его электропроводящих свойств. Имеющиеся в литературе данные [1-3] по растворимости этого комплекса в сверхкритическом диоксиде углерода свидетельствуют о потенциальной реализуемости предложенного метода, однако эти данные фрагментированы и не позволяют выбрать оптимальные параметры проведения процесса пропитки. В связи с чем в дальнейшем планируется детальное изучение растворимости данного комплекса в широком интервале температур и давлений

сверхкритического флюида, а также экспериментальная реализация пропитки различных образцов композитных материалов и оценка их электропроводности.

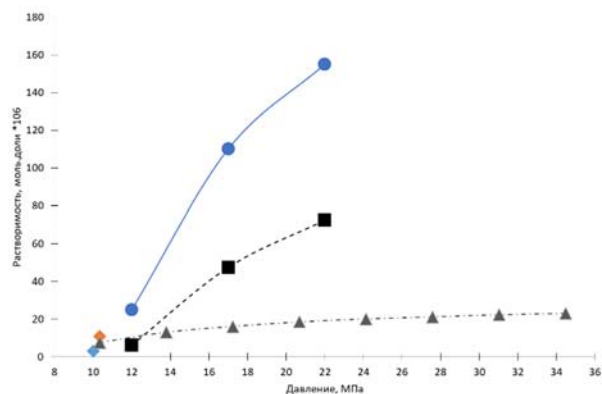


Рис. 1. Литературные данные по растворимости ацетил-ацетоната меди в сверхкритическом диоксиде углерода, [1-3].

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

Литература:

- [1] Guigard, S. E.; Hayward, G. L.; Zytner, R. G.; Stiver, W. H. Fluid Phase Equil. (2001), 187-188, p. 233-246.
- [2] Lagalante, A. F.; Hansen, B. N.; Bruno, T. J.; Sievers, R. E. Inorg. Chem. (1995), 34(23), p. 5781-5785.
- [3] M'Hamdi, R.; Vocquet, J.; Chhor, K.; Pommier, C. J. Supercrit. Fluids (1992), 5(1), p. 55-9.

SOLUBILITY OF COPPER BIS(ACETYLACETONATE) IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

Bilalov T.R.^{1,2}, Melnikova V.E.¹ Avramenko S.M.²

1 – «Kazan national research technological University», Kazan, Russia.

2 – «Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev – KAI», Kazan, Russia

E-mail t.bilalov@yandex.ru

The use of modern composite materials in aircraft construction is one of the most promising ways to reduce fuel consumption, as well as to increase the carrying capacity of aircraft. For example, the horizontal tail of the Airbus 380 is made almost entirely of carbon fiber-reinforced plastic, while the Airbus 350 and Boeing 787 Dreamliner use more carbon composites. In terms of electrical conductivity, these materials are still very far from aluminum. Lightning strikes more often the protruding parts of the aircraft, nose, tail or wings. The airplane body becomes part of the electrical circuit and the current flows into the zone with the opposite charge, a ground-aircraft body-cloud or cloud-aircraft body-cloud circuit is formed.

Today, composite materials used in aircraft construction are covered with a thin metal mesh, but this increases the mass of the aircraft and, consequently, the carrying capacity and fuel consumption. Therefore, manufacturers are striving to develop composites that have better electrical properties themselves.

Composite materials are made by layer-by-layer gluing of composite layers with epoxy resin, which does not conduct electric current well. Therefore, only the upper layer of the composite material has good electrical conductivity properties. By themselves, carbon fibers are by the way good conductors, but in order to increase the mechanical strength of the fibers in different layers they also go in different directions, which means that even if electric current can propagate between the layers, it does not pass as well as in the metal, which leads to the heating and destruction of the material.

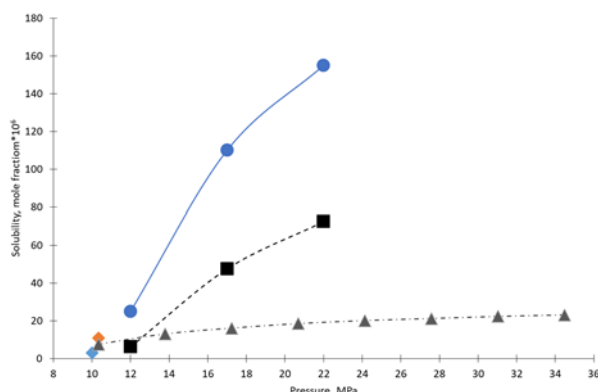


Fig. 1. Solubility of copper bis(acetylacetonate) in supercritical carbon dioxide, [1-3].

One of the possible options for increasing the electrical conductivity of composite materials is the impregnation of composite materials with organic-metal complexes, in particular, copper acetyl-acetonate, in a supercritical carbon dioxide medium in order to increase its electrical conductive properties. The literature data [1-3] on solubility of this complex in supercritical carbon dioxide indicate the potential feasibility of the proposed method, however, these data are fragmented and do not allow choosing the optimal parameters for the impregnation process. In this connection, in the future, it is planned to study in detail the solubility of this complex in a wide range of temperatures and pressures of the supercritical fluid, as well as the experimental implementation of the impregnation of various samples of composite materials and the assessment of their electrical conductivity.

Acknowledgements: The research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation (project № 19-73-10029).

References:

- [1] Guigard, S. E.; Hayward, G. L.; Zytner, R. G.; Stiver, W. H. *Fluid Phase Equil.* (2001), 187-188, p. 233-246.
- [2] Lagalante, A. F.; Hansen, B. N.; Bruno, T. J.; Sievers, R. E. *Inorg. Chem.* (1995), 34(23), p. 5781-5785.
- [3] M'Hamdi, R.; Bocquet, J.; Chhor, K.; Pommier, C. J. *Supercrit. Fluids* (1992), 5(1), p. 55-9.

Экспериментальное исследование получения прекурсора носителя катализатора при суб- и сверхкритических условиях

Сандугей Н.С.¹, Гильмутдинов И.И.¹, Гильмутдинов И.М.¹, Кузнецова И.В.¹, Сабирзянов А.Н.¹
1 – ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань, Россия
r45829@gmail.com

На сегодняшний день множество исследований посвящены изучению реакций, протекающих в водной среде при суб- и сверхкритических параметрах [1]. Данное же исследование посвящено изучению процесса получения бемита, используемого в качестве прекурсора носителя катализатора, получаемого посредством реакций дегидратации гиббсита ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Реакция проводилась в реакторе закрытого типа объемом 1 л [2]. Параметры проведения экспериментов с указанием исходного вещества представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Параметры проведения экспериментов

№ образца	Исходное вещество	Температура, °С	Давление, МПа	Время выдержки, мин	Объем воды, мл
1	$\text{Al}(\text{OH})_3$	300	8,9	180	330
2	$\text{Al}(\text{OH})_3$	315	10,8	180	330
3	$\text{Al}(\text{OH})_3$	325	12,3	180	330
4	$\text{Al}(\text{OH})_3$	375	24	180	330

Распределения частиц по размерам определяли на лазерном анализаторе Horiba LA-950V2. «Рентгенографический количественный фазовый анализ (РКФА) с использованием метода внутреннего стандарта» проводили на многофункциональном дифрактометре Rigaku SmartLab. В качестве внутреннего стандарта использовался мелкодисперсный порошок кварца (>99,9 %, RIR = 3,41, ICDD PDF-2 00-046-1045). Определение удельной площади поверхности твердых тел по адсорбции газа проводили методом БЭТ по ISO 9277:2010. Распределение пор по размерам и определение пористости твердых материалов проводили с применением ртутной порометрии и газопоглощения по ISO 15901-2 на анализаторе удельной поверхности Nova 1200e. Результаты измерений представлены в таблице 2, гистограмма распределения частиц по размерам представлены на рисунке 1.

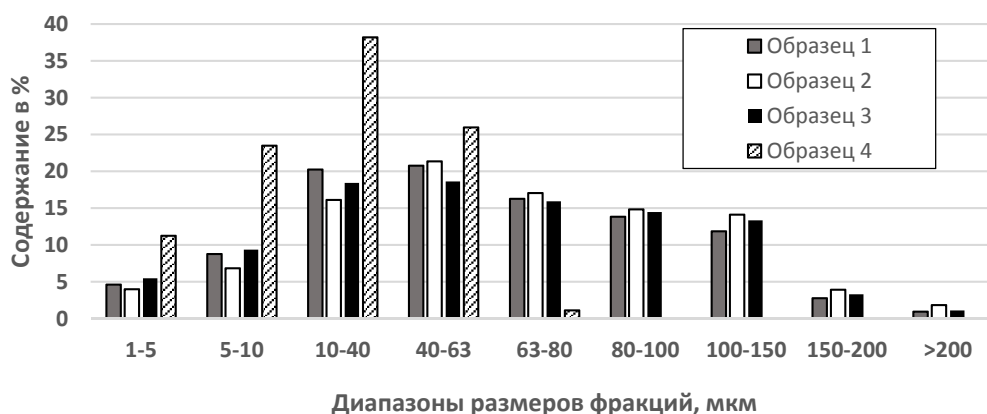


Рис. 1. Распределение частиц по размерам

Таблица 2 - Результаты измерений

№ образца	Средний размер частиц, мкм	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Общий объем пор по ВЖН, см ³ /г	Средний диаметр пор по ВЖН, нм
1	60,92	2.050	0.007	3.111
2	68,83	1.913	0.009	4.093
3	62,84	1.848	0.011	3.876
4	60,03	2,08	0,009	3,878

Из рисунка 1 видно, что у образца № 4, полученного при сверхкритических условиях, частицы имеют размер в более узком диапазоне по сравнению с образцами, полученными при более низких температурах, и преимущественно имеют размер 10-40 мкм. Такие характеристики образцов, как удельная поверхность, диаметр и объем пор изменяются незначительно. Однако рентгенографический анализ показал, что образец № 4 на 79 % состоит из корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и 21 % бемита ($\gamma\text{-AlO(OH)}$), в отличие от образцов 1-3, где содержание бемита составляло 97-99 %. Относительно большой размер частиц как для образцов с преобладанием бемита, так и для образцов с преобладанием корунда говорят нам об образовании агломератов части, который не успевают разрушиться в силу малого времени выдержки [3], [4]. В свою очередь высокое значение температуры ведет к образованию более метастабильной фазы корунда.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания «Катализ в нефтепереработке и нефтегазохимии», соглашение №075-00315-20-01 от 04.06.2020 г

Литература:

- [1] Soheil Abdpour Recent advances in heterogeneous catalysis for supercritical water oxidation/gasification processes: Insight into catalyst development / Soheil AbdpourRafael M.Santos // Катализ в промышленности. 2019. Т.16. С. 22-23. Process Safety and Environmental Protection. 2021. V. 149. P.169-184;
- [2] Каримов Т.М. Экспериментальное исследование процесса окисления алюминия методом гидротермального синтеза / Т.М. Каримов, И.И. Гильмутдинов, Н.С. Сандугей, И.М. Гильмутдинов, И.В. Кузнецова, А.Н. Сабирзянов // Вестник технологического университета. 2019. Т.22. №9. С.75-77;
- [3] Егорова С.Р. Разработка технологии производства микросферического алюмооксидного носителя для катализатора дегидрирования парафинов. Влияние условий гидротермальной обработки на

эксплуатационные показатели микросферического алюмооксидного носителя и алюмохромового катализатора дегидрирования изобутана / С.Р.Егорова, А.Н.Катаев, Г.Э.Бекмухамедов и др. // Катализ в промышленности. 2009. № 6. С. 48-60;

[4] Панасюк Г.П., Сравнительное исследование структурных превращений гидроксида алюминия при термодиффузионной и термической обработках / В.Н. Белан, И.Л. Ворошилов, Д.Г. Шабалин // Неорганические материалы. 2008. Т.44, №1, С. 50-56.

Experimental study of the preparation of a catalyst precursor under sub- and supercritical conditions

Sandugey N.S.¹, Gilmutdinov I.I.¹, Gilmutdinov I.M.¹, Kuznetsova I.V.¹, Sabirzyanov A.N.¹

1 – KNRTU, Kazan, Russia

r45829@gmail.com

To date, many studies are devoted to the study of reactions occurring in the aquatic environment at sub- and supercritical parameters [1]. The same study is devoted to the study of the process of obtaining boehmite, used as a precursor of the catalyst carrier, obtained through the dehydration reactions of gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$). The reaction was carried out in a closed-type reactor with a volume of 1 liter [2]. The parameters of the experiments with the indication of the starting substance are presented in Table 1.

Table 1 - Parameters of the experiments

No	Starting material	Temperature, °C	Pressure, MPa	Holding time, min	Water volume, ml
1	$\text{Al}(\text{OH})_3$	300	8,9	180	330
2	$\text{Al}(\text{OH})_3$	315	10,8	180	330
3	$\text{Al}(\text{OH})_3$	325	12,3	180	330
4	$\text{Al}(\text{OH})_3$	375	24	180	330

Particle size distributions were determined on a Horiba LA-950V2 laser analyzer. X-ray quantitative phase analysis (RQFA) using the internal standard method was performed on a Rigaku SmartLab multifunctional diffractometer. Finely dispersed quartz powder was used as an internal standard (>99,9 %, RIR = 3,41, ICDD PDF-2 00-046-1045). The determination of the specific surface area of solids by gas adsorption was carried out by the BET method according to ISO 9277: 2010. Pore size distribution and determination of porosity of solid materials were carried out using mercury porosimetry and gas absorption according to ISO 15901-2 on a Nova 1200e specific surface area analyzer. The measurement results are presented in Table 2, the histogram of the particle size distribution is shown in Figure 1.

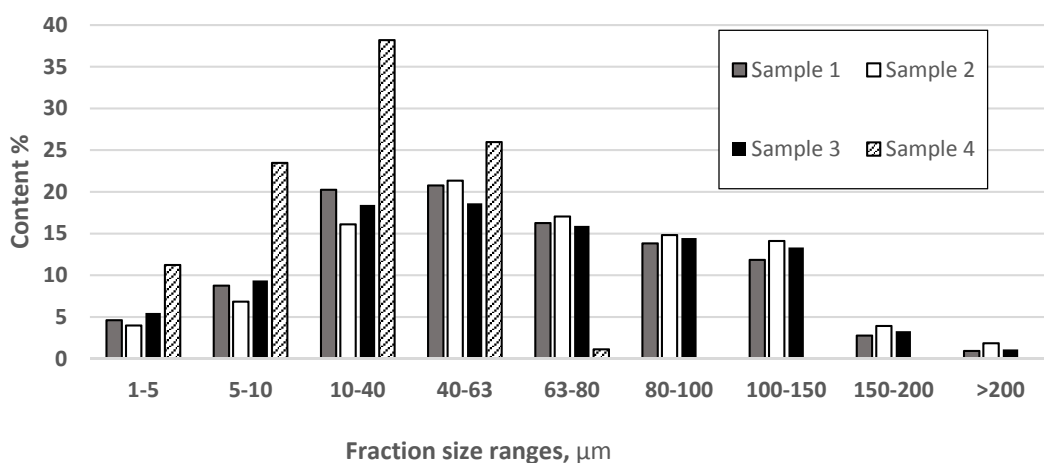


Fig. 1. Particle size distribution

Таблица 2 – Результаты измерений

No	Average particle size, μm	BET specific surface area, m^2/g	Total pore volume by BJH, cm^3/g	Average pore diameter according to BJH, nm
1	60,92	2.050	0.007	3.111
2	68,83	1.913	0.009	4.093
3	62,84	1.848	0.011	3.876
4	60,03	2,08	0,009	3,878

Figure 1 shows that for sample No. 4 obtained under supercritical conditions, the particles have a size in a narrower range compared to the samples obtained at lower temperatures, and preferably have a size of 10-40 microns. Sample characteristics such as specific surface area, pore diameter and pore volume change insignificantly. However, X-ray analysis showed that sample No. 4 consisted of 79% corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) and 21% boehmite ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), in contrast to samples 1-3, where the boehmite content was 97-99%. The relatively large particle size both for samples with a predominance of boehmite and for samples with a predominance of corundum tell us about the formation of agglomerates of the part, which do not have time to disintegrate due to the short holding time [3], [4]. In turn, a high temperature value leads to the formation of a more metastable corundum phase.

Acknowledgments: The work was performed within the framework of the state assignment "Catalysis in oil refining and petrochemicals", agreement No. 075-00315-20-01 of 04.06.2020.

Literature:

[1] Soheil Abdpour Recent advances in heterogeneous catalysis for supercritical water oxidation/gasification processes: Insight into catalyst development / Soheil AbdpourRafael M.Santos //

Катализ в промышленности. 2019. Т.16. С. 22-23. Process Safety and Environmental Protection. 2021. V. 149. P.169-184;

[2] Каримов Т.М. Экспериментальное исследование процесса окисления алюминия методом гидротермального синтеза / Т.М. Каримов, И.И. Гильмутдинов, Н.С. Сандугей, И.М. Гильмутдинов, И.В. Кузнецова, А.Н. Сабирзянов // Вестник технологического университета. 2019. Т22. №9. С.75-77;

[3] Егорова С.Р. Разработка технологии производства микросферического алюмооксидного носителя для катализатора дегидрирования парафинов. Влияние условий гидротермальной обработки на эксплуатационные показатели микросферического алюмооксидного носителя и алюмохромового катализатора дегидрирования изобутана / С.Р.Егорова, А.Н.Катаев, Г.Э.Бекмухамедов и др. // Катализ в промышленности. 2009. № 6. С. 48-60;

[4] Панасюк Г.П., Сравнительное исследование структурных превращений гидроксида алюминия при термopаровой и термической обработках / В.Н. Белан, И.Л. Ворошилов, Д.Г. Шабалин // Неорганические материалы. 2008. Т.44, №1, С. 50-56.

Разработка хромато-десорбционных систем для генерирования жидких сред динамическим методом с известным содержанием водорастворимого анализа и их исследование в субкритических условиях

Платонов И.А.¹, Лабаев М.Ю.¹, Брыксин А.С.¹, Минахметов Р.А.², Ефимов Е.Г.²

1 – Самарский национальный исследовательский университет им. Академика

С.П. Королева, Самара, Россия

2 – ООО «Планима Трассерс»

e-mail: pia@ssau.ru

Целью настоящей работы являлось изучение возможности применения полимерных хромато-десорбционных систем для создания растворов с известным содержанием водорастворимого анализа в экстремальных условиях.

В качестве матрицы для создания хромато-десорбционных систем были выбраны полимерные композиционные материалы, в качестве сорбента использовался нанодисперсный силикагель. В качестве анализа были использованы водорастворимые красители. При изготовлении хромато-десорбционных систем варьировали соотношение анализа, сорбента и полимерной матрицы. Оценку возможности получения растворов с известным содержанием анализа проводили на установке, обеспечивающей непрерывный поток подвижной фазы под давлением при повышенной температуре. Модельные условия проведения эксперимента: в качестве экстрагента использовали воду в диапазоне температур от 100 до 250°C и 100-150 атм. Десорбцию анализа проводили при различных скоростях потока экстрагента 0,1-10 см³/мин. Концентрацию анализа в полученных экстрактах анализировали методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии.

В работе определены закономерности изменения концентрации анализов в разных режимах динамической экстракции. Установлено, что десорбция анализа из изготовленной хромато-десорбционной системы в водной среде при температурах 80 -180°C и давлении 100 атм. квазистационарна во времени и не зависит от скорости потока экстрагента. При температуре 200°C и выше наблюдается нестабильность десорбции анализа из хромато-десорбционной системы.

Таким образом, хромато-десорбционные системы на основе полимерных композиционных материалов с использованием нанодисперсного силикагеля в качестве носителя анализа можно рекомендовать для генерирования жидких сред с известным содержанием водорастворимого анализа динамическим методом при температурах экстрагента до 180 °С.

Development of chromato-desorption systems for the generation of liquid media by a dynamic method with a known content of water-soluble analyte and study of these systems under subcritical conditions

Platonov I.A.¹, Labaev M. Yu.¹, Bryksin A.S.¹, Minakhmetov R.A.², Efimov E.G.²

1 – Samara University, Samara, Russia

2 – Planima Trassers OOO (limited liability company)

e-mail: pia@ssau.ru

The aim of this work was to study the possibility of using polymeric chromato-desorption systems to create solutions with a known content of a water-soluble analyte under extreme conditions.

Polymer composite materials were chosen as a matrix for the creation of chromato-desorption systems, and nanodispersed silica gel was used as a sorbent. Water-soluble dyes were used as analytes. In the process of chromato-desorption systems manufacturing, the ratio of analyte, sorbent, and polymer matrix varied. Evaluation of the possibility of obtaining solutions with a known analyte content was carried out using an equipment which provided a continuous flow of the mobile phase under certain pressures and at elevated temperatures. Experimental conditions: water was used as an extracting agent in the temperature range from 100 to 250 °C and at pressures of 100-150 atm. Analyte desorption was carried out at several rates of extracting agent flow in the range of 0.1-10 cm³/min. Analyte concentrations in the obtained extracts were analyzed using reversed-phase high-performance liquid chromatography.

The paper describes the patterns of changes in the concentrations of analytes at different modes of dynamic liquid extraction. It was found that the desorption of the analyte from the prepared chromato-desorption system in aqueous medium (at temperatures of 80-180 °C and at pressure of 100 atm) is temporally quasi-stationary and does not depend on the flow rate of the extractant. At the temperature of 200 °C and above, instability of the analyte desorption from the chromato-desorption system is observed.

Thus, chromato-desorption systems based on polymer composite materials with nanodispersed silica gel as an analyte carrier can be recommended for generating liquid media with a known content of water-soluble analyte by the dynamic method at extracting agent temperatures up to 180 °C.

Хромато-десорбционные системы для изготовления жидких органических сред с известной микроконцентрацией органорастворимого анализа в субкритических условиях

Платонов И.А.¹, Лабаев М.Ю.¹, Брыксин А.С.¹, Минахметов Р.А.², Ефимов Е.Г.²

¹ – Самарский национальный исследовательский университет им. Академика С.П. Королева, Самара, Россия

² – ООО «Планима Трассерс»

e-mail: pia@ssau.ru

В данной работе предложен динамический хромато-десорбционный способ приготовления стандартных жидких органических сред с использованием монолитных неподвижных фаз, в качестве которых использованы полимерные композиционные материалы, в том числе и наноматериалы.

Предложено создание нового типа хромато-десорбционных систем, обеспечивающих получение жидких органических сред с постоянной микроконцентрацией органорастворимого анализа в течение длительного времени в субкритических условиях.

Условия работы изготовленных матриц смоделированы посредством динамической жидкостно-твердофазной экстракции с использованием в качестве экстрагента гептана в диапазоне температур 80-150°C при повышенном давлении 100-150 атм. при различных скоростях потока экстрагента 0,1-10 см³/мин. Качественный и количественный контроль извлечения анализа проводился методом хромато-масс-спектрометрии.

Установлено, что изготовленная полимерная матрица с введенным нанодисперсным силикагелем обеспечивает стабильную десорбцию анализа в органическом растворителе в температурном диапазоне 80-120°C, при достижении 150°C начинается постепенная эрозия композиционной структуры, что дестабилизирует хромато-десорбционные процессы.

Таким образом, изготовленные хромато-десорбционные системы можно рекомендовать для изготовления жидких органических сред с известной микроконцентрацией органорастворимого анализа динамическим методом при температурах экстрагента до 120°C.

Chromato-desorption systems for the production of liquid organic media with a known microconcentration of an organic-soluble analyte under subcritical conditions

Platonov I.A.¹, Labaev M. Yu.¹, Bryksin A.S.¹, Minakhmetov R.A.², Efimov E.G.²

¹ – Samara National Research University, Samara

² – Planima Trassers OOO (limited liability company)

e-mail: pia@ssau.ru

This paper proposes a dynamic chromato-desorption method for the preparation of standard liquid organic mixtures using monolithic stationary phases, which consist of polymer composite materials, including nanomaterials.

It is proposed to create a new type of chromato-desorption systems which ensure the production of liquid organic mixtures with a constant microconcentration of an organic-soluble analyte for a prolonged time under subcritical conditions.

The exploitation conditions of the manufactured matrices were simulated by means of dynamic liquid-solid extraction using heptane as an extracting agent in the temperature range of 80-150°C and at pressures of 100-150 atm at several extracting agent flow rates in the range of 0.1-10 cm³/min. Qualitative and quantitative control of analyte extraction was carried out by gas chromatography-mass spectrometry.

It has been established that the manufactured polymer matrix with the introduced nanodispersed silica ensures stable desorption of the analyte in an organic solvent in the temperature range of 80-120 °C; upon reaching 150 °C, gradual erosion of the composite structure begins, which destabilizes the chromato-desorption processes.

Thus, the manufactured chromato-desorption systems can be recommended for the production of liquid organic media with a known microconcentration of an organic-soluble analyte by the dynamic method at the extracting agent temperatures up to 120°C.

Сравнительное изучение CO₂-Экстрактов дикого и сортового винограда

Шахбанов К.Ш.¹, Абдулагатов И.М.^{1,2}, Алиев А.М.^{2,3}

¹Дагестанский Государственный Университет, Махачкала, Россия

²Институт физики ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

³Горный ботанический сад ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

aslan4848@yahoo.com

В России дикий (девичий) виноград (*Parthenocissus*) встречается в 20 областях европейской части, единичные находки есть в Республике Алтай, юге Дальнего Востока [1].

Дикий виноград устойчив к различным болезням, не требует ухода и дает хороший урожай, в этой связи его изучение становится актуальным как сырья, имеющего большой потенциал для выращивания и получения ценных биологически активных веществ. Несмотря на хорошее биологическое описание дикого винограда, его химический состав изучен плохо.

В плодах девичьего винограда обнаружены бета-ситостерин, антоцианы (триглюкозид, трирутинозид и трирутинозидо-5-глюкозид цианидина). В семенах девичьего винограда обнаружены стероиды (бета-ситостерин, кампестерин, стигмастерин), гептакозан, высшие алифатические спирты (тетракозанол, трикозанол), жирное масло 28 %, в его составе кислоты линолевая, линоленовая, олеиновая, пальмитиновая, стеариновая [3, 4].

СК CO₂-экстракция проведена при давлении 30 МПа., температуре 50°C, время экстракции 60 мин. Пробоподготовку проводили по ГОСТу 31665-2012. Численные показатели образцов виноградного масла определяли по методикам [5] с использованием спектрофотометра «SPECOL 1500». Жирнокислотный состав определяли на приборе «Кристалл 5000.2».

Содержание омега-6-линолевой кислоты в масле из косточек дикого винограда больше на 5%. В клеточных мембранах человека линолевой кислоты содержится в среднем в 10 раз больше, чем омега-3-ненасыщенной α -линоленовой жирной кислоты, что доказывает критическую важность линолевой кислоты и всего класса омега-6-ненасыщенных жирных кислот для нормального функционирования клеточных и субклеточных мембран человека.

Литература

- [1] Стародубцева Е. А., Морозова О. В., Григорьевская А. Я. Материалы к «Черной книге Воронежской области» // Российский журнал биологических инвазий. 2014. № 2. С. 133–149.
- [2] Виноградова Ю.К., Майоров С.Р., Хорун Л.В. Черная книга флоры Средней России. М.: ГЕОС, 2009. 494 с.
- [3] Боголюбов А.С., Кравченко М.В., Москва, "Экосистема", 2017. ecosystema.ru
- [4] Рамазанов А.Ш., Шахбанов К.Ш. - Сверхкритическая флюидная экстракция диоксидом углерода масла и воска из косточек винограда // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13, № 4. С.28-35.
- [5] Государственная фармакопея Российской Федерации. XIII изд., 2015.1004 с.

Исследование структуры и свойств аэрогелей на основе хитозана, полученных с использованием технологии сверхкритических флюидов

Ловская Д.Д., Мочалова М.С., Дёмкин К.М., Комарова Д.С., Меньшутина Н.В.

*Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
daria.lovskaya@gmail.com*

На сегодняшний день особую актуальность представляют работы в области исследования и разработки биополимерных аэрогелей – уникальных материалов с такими свойствами как высокая удельная площадь поверхности, высокая пористость и низкая плотность. Одним из наиболее перспективных биополимеров для получения аэрогелей является природный полисахарид хитозан. Благодаря большому количеству аминогрупп молекула хитозана может приобретать избыточный положительный заряд, связывать ионы водорода, разнообразных металлов, а также различных водорастворимых веществ, к примеру, бактериальные токсины, а также притягивать компоненты крови. Данные особенности хитозана позволяют находить ему актуальные применения в медицине [1,2], фармацевтике и биотехнологии. Биополимерные аэрогели на основе хитозана способны интегрировать в себе уникальные физико-химические и структурные характеристики аэрогелей в совокупности с природными свойствами хитозана. Важно отметить, что механизмы формирования внутренней структуры аэрогелей на основе хитозана являются малоизученными. Кроме того, в настоящее время в научной литературе не представлено исчерпывающих данных о том, как параметры процесса получения аэрогелей влияют на конечные свойства данного материала. Целью настоящей работы являлось комплексное исследование процессов получения аэрогелей на основе хитозана, путем варьирования основных параметров процесса, таких как концентрации исходных растворов хитозана, уксусной кислоты и сшивающего агента (гидроксида натрия). Получены различные образцы аэрогелей на основе хитозана, проведены всесторонние экспериментальные исследования (изучение удельной поверхности, пористости, плотности и сорбционной емкости). В качестве примера на рисунке 1 представлены снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), которые демонстрируют что в зависимости от концентрации сшивающего агента изменяется морфология получаемых аэрогелей.

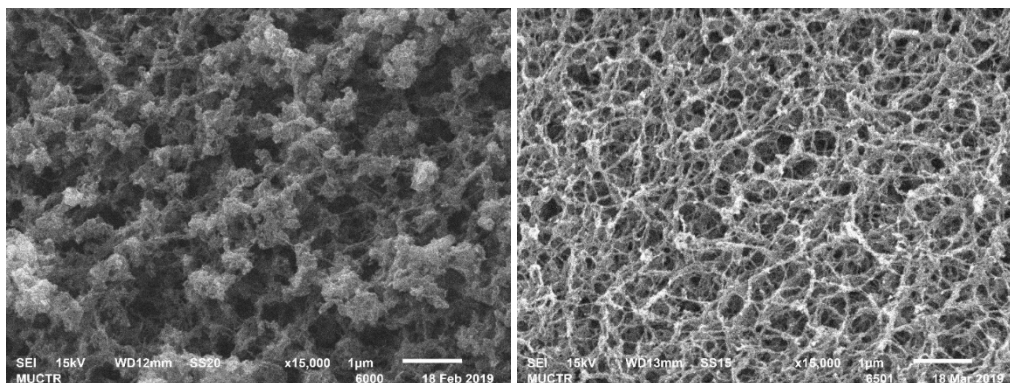


Рис. 1. Снимки СЭМ аэрогелей на основе хитозана, полученных при двух различных концентрациях сшивающего агента: при концентрации 1 М (слева) и концентрации 0.1 М (справа)

Отмечено, что при более высоких концентрациях сшивающего агента происходит формирование глобулярной внутренней структуры, в то время как при понижении концентрации внутренняя структура становится более характерной для конформации «спираль», что свидетельствует о возможном конформационном переходе в области высоких значений pH. Проведенные экспериментальные исследования показали, что параметры процесса получения аэрогелей на основе хитозана имеют влияние на формирование внутренней структуры аэрогелей и, как следствие, на характеристики и свойства конечных материалов. Полученные результаты могут быть использованы в дальнейшем для разработки новых материалов на основе хитозановых аэрогелей с заданными свойствами, которые смогут быть использованы для решения современных проблем в медицине, фармацевтике и биотехнологии.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования, государственное задание № FSSM-2020-0003.

Литература:

- [1] Lovskaya D., Menshutina N., Mochalova M., Nosov A., Grebenyuk A. Chitosan-based aerogel particles as highly effective local hemostatic agents. Production process and in vivo evaluations // *Polymers*, 2020, V.12, Issue 9.
- [2] Стрелова О.Ю., Быков В.Н., Кадысева О.В., Гребенюк А.Н., Ловская Д.Д., Лебедев А.Е., Мочалова М.С. Изучение конформационного состояния и способности к смачиванию как важных показателей для оценки качества сырья хитозана и образцов местных гемостатических средств на его основе // *Биофармацевтический журнал*. 2020. Т.12 (4), С. 38-44.

Study of the structure and characteristics of chitosan-based aerogels obtained via supercritical fluid technology

Lovskaya D.D., Mochalova M.S., Demkin K.M., Komarova D.S., Menshutina N.V.
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
daria.lovskaya@gmail.com

Today is of particular relevance studies in the field of research and development of biopolymer aerogels - unique materials with such properties as high specific surface area, high porosity and low density. One of the most promising biopolymers for producing aerogels is the natural polysaccharide chitosan. Due to the large number of amino groups, the chitosan molecule can acquire an excess positive charge, bind hydrogen ions, various metals, as well as various water-soluble substances, for example, bacterial toxins, and also attract blood components. These features of chitosan allow it to find relevant applications in medicine [1,2], pharmaceuticals and biotechnology. Chitosan-based biopolymer aerogels are able to integrate the unique physicochemical and structural characteristics of aerogels in combination with the natural properties of chitosan. It is important to note that the mechanisms of formation of the internal structure of chitosan-based aerogels are poorly understood. In addition, currently in the scientific literature there are no comprehensive data on how the parameters of the aerogel production process affect the final properties of this material. The aim of this work was to comprehensively study the processes of obtaining aerogels based on chitosan by varying the main process parameters, such as the concentrations of the initial solutions of chitosan, acetic acid, and a crosslinking agent (sodium hydroxide). Various samples of chitosan-based aerogels have been obtained, and comprehensive experimental studies have been carried out (study of the specific surface area, porosity, density, and sorption capacity). As an example, Figure 1 shows images of scanning electron microscopy (SEM), which demonstrate that, depending on the concentration of the crosslinking agent, the morphology of the resulting aerogels will change.

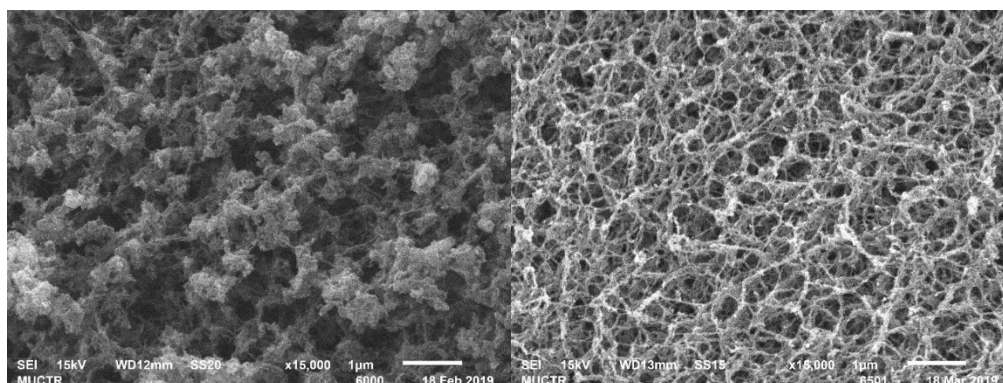


Fig. 1. SEM images of chitosan-based aerogels obtained at two different concentrations of the crosslinking agent: at a concentration of 1 M (left) and concentration 0.1 M (right)

It was noted that at higher concentrations of the crosslinking agent, a globular internal structure is formed, while with a decrease in concentration, the internal structure becomes more

characteristic of the «helix» conformation, which indicates a possible conformational transition in the region of high pH values. Experimental studies have shown that the parameters of the process of obtaining aerogels based on chitosan have an effect on the formation of the internal structure of aerogels and, as a consequence, on the characteristics and properties of the final materials. The results obtained can be used in the future to develop new materials based on chitosan aerogels with desired properties, which can be used to solve modern problems in medicine, pharmaceuticals, and biotechnology.

Acknowledgement: The research was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, FSSM-2020-0003

References:

- [1] Lovskaya D., Menshutina N., Mochalova M., Nosov A., Grebenyuk A. Chitosan-based aerogel particles as highly effective local hemostatic agents. Production process and in vivo evaluations // *Polymers*, 2020, V.12, Issue 9.
- [2] Strelova O.YU., Bykov V.N., Kadyseva O.V., Grebenyuk A.N., Lovskaya D.D., Lebedev A.E., Mochalova M.S. Izuchenie konformacionnogo sostoyaniya i sposobnosti k smachivaniyu kak vazhnyh pokazatelej dlya ocenki kachestva syr'ya hitozana i obrazcov mestnyh gemostaticeskikh sredstv na ego osnove // *Biofarmaceuticheskij zhurnal*. 2020. T.12 (4), S. 38-44.

Исследование адсорбции гиалуроновой кислоты на биоматрицы при нанесении из системы вода/субкритический CO₂

Чашин И.С.¹, Синолиц М.А.², Бадун Г.А.², Петленко А.А.³, Пестрикова А.А.¹, Перепелкин Е.И.⁴,
Кизас О.А.¹, Дяченко В.И.¹, Бакулева Н.П.³

1 – ИНЭОС РАН, Москва, Россия

2 – МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

3 – НМИЦ ССХ им. А.Н. Бакулева, Москва, Россия

4 – РХТУ имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

ivanchaschin@gmail.com

Важной и актуальной задачей является создание биоматериалов из возобновляемых источников с сохранением биосовместимости и придания требуемых функциональных свойств. В частности, для задач кардиохирургии, нейрохирургии и других биомедицинских приложений биоматериал на основе природного коллагенсодержащего матрикса можно создать гибридный биоматериал с хитозановым покрытием, импрегнированным в пористую матрицу за счет использования угольной кислоты под давлением в качестве «зелёного» растворителя хитозана. Такой биоматериал обладает повышенной прочностью, эластичностью, рекордными характеристиками в плане подавления кальциноза [1]. Тем не менее, для некоторых задач, например, для устранения инфекционного эндокардита, требуется существенное усиление антимикробных свойств биоматериала, с сохранением его биосовместимости. Данную задачу можно решить путем получения бислойного полиэлектролитного покрытия хитозан/гиалуроновая кислота (ГК), между слоями которого можно поместить антибиотики или другие антимикробные вещества [2].

В работе рассмотрена возможность адсорбционного связывания ГК на коллагеновом матриксе с покрытием из хитозана и без него. Нанесение хитозана и ГК на матрицы проводили из растворов в угольной кислоте под давлением (бифазная система вода/субкритический диоксид углерода). Для определения ГК в матрицах использовали меченный тритием препарат ГК, который получали с помощью метода термической активации трития и очищали от радиоактивных примесей с помощью ВЭЖХ [3].

Было проведено систематическое исследование закономерностей адсорбции ГК при вариации давления (P) из растворов в угольной кислоте с помощью высокоточного метода радиоактивных индикаторов. Установлено, что максимальная адсорбция полианиона происходит при давлении 30 МПа, дальнейшее повышение давления не приводит к росту адсорбции (Рис.1 а). Адсорбция [³H] ГК на коллагеновых матриксах в 6-8 раз больше, чем хитозана адсорбируемое при тех же условиях [4], причем наличие хитозана на поверхности матрикса увеличивает адсорбцию ГК на 15-20 % за счет электростатического взаимодействия разноименно заряженных полимеров при образовании полиэлектролитных покрытий.

Были получены изотермы адсорбции полианиона. Оказалось, что зависимость содержания ГК в матрице от начальной концентрации раствора оказалась нелинейной (Рис.

1 б). При начальной концентрации раствора 0,5 г/л содержание ГК в матрице составило 3 вес. %, а увеличение концентрации до 2 г/л привело только к двукратному увеличению содержания ГК в матрице до 6.0 вес. %.

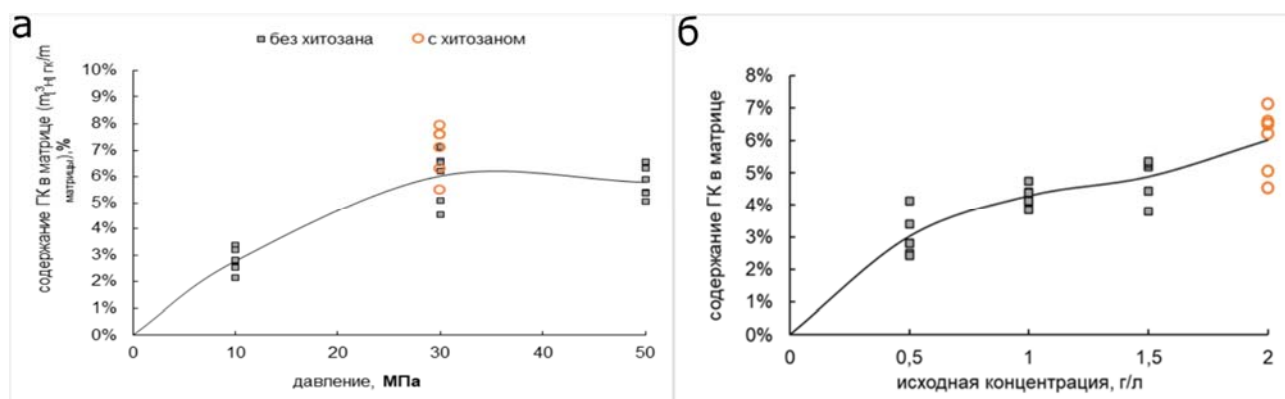


Рис. 1. а) Зависимость количества адсорбированного ГК на субстрат (коллагеновая матрица перикарда) при нанесении из растворов в угольной кислоте по отношению к массе субстрата в вес.% от прикладываемого давления. Концентрация раствора ГК — 2 г/л, температура – 23-25 °С, время нанесения — 3 ч. б) Зависимость содержания гиалуроновой кислоты в матрице от начальной концентрации раствора (Давление – 30 МПа, температура – 23-25 °С, время нанесения — 3 ч).

Сопоставление полученных данных по связыванию ГК в матрицах с равновесной концентрацией растворов дает зависимость, характерную для связывания веществ на разных адсорбционных центрах или отражающую изменения свойств поверхности по мере адсорбции молекул.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00468 «а».

Литература:

- [1] Gallyamov M.O., Chaschin I.S., Khokhlova M.A., Grigorev T.E., Bakuleva N.P., Lyutova I.G., Kondratenko J.E., Badun G.A., Chernysheva M.G., Khokhlov A.R. // *Materials Science and Engineering C*. 2014. V.37. P.127–140.
- [2] Albright V., Zhuk I, Wang Y, Selin V, Van de Belt-Gritter B, Busscher H.J., Van der Mei H.C., Sukhishvili S.A. // *Acta Biomaterialia*. 2017. V. 61. P. 66–74.
- [3] Chernysheva M.G., Popov A.G., Tashlitsky V.N., Badun G.A. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019. V. 565. P. 25-29.
- [4] Chaschin I.S., Badun G.A., Chernysheva M.G., Bakuleva N.P. // *Doklady Physical Chemistry*. 2017. V. 472. P. 538-541.

Investigation of the adsorption of hyaluronic acid on biomatrix under applying from the water/subcritical CO₂ system

Chashchin I. S.¹, Sinolits M. A.², Badun G. A.², Petlenko A. A.³, Pestrikova A. A.¹, Perepelkin E. I.⁴, Kizas O. A.¹, Dyachenko V. I.¹, Bakuleva N. P.³

1 – INEOS RAS, Moscow, Russia

2 – Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

3 - A. N. Bakulev National Medical Research Center, Moscow, Russia

4 – D. I. Mendeleev Russian State Technical University, Moscow, Russia

ivanchaschin@gmail.com

An important and urgent task is to create biomaterials from renewable sources with the preservation of biocompatibility and giving the required functional properties. In particular, for the tasks of cardiac surgery, neurosurgery and other biomedical applications, a biomaterial based on a natural collagen-containing matrix can be created with a hybrid biomaterial with a chitosan coating impregnated into a porous matrix by using carbonic acid under pressure as a "green" chitosan solvent. Such a biomaterial has increased strength, elasticity, and record-breaking characteristics in terms of calcification suppression [1]. However, for some tasks, for example, to eliminate infectious endocarditis, a significant increase in the antimicrobial properties of the biomaterial is required, while maintaining its biocompatibility. This problem can be solved by obtaining a bilayer polyelectrolyte coating of chitosan/hyaluronic acid (HA), between the layers of which antibiotics or other antimicrobial substances can be placed [2].

The paper considers the possibility of adsorption binding of HA on a collagen matrix with and without a chitosan coating. Chitosan and HA were applied to the matrices from solutions in carbonic acid under pressure (biphasic system water/subcritical carbon dioxide). To determine HA in the matrices, a tritium-labeled HA preparation was used, which was obtained using the method of thermal activation of tritium and purified from radioactive impurities using HPLC [3].

A systematic study of the regularities of the adsorption of HA at pressure variations (P) from solutions in carbonic acid was carried out using a high-precision method of radioactive indicators. It was found that the maximum adsorption of polyanion occurs at a pressure of 30 MPa, and a further increase in pressure does not lead to an increase in adsorption (Fig.1 a). The adsorption of [³H] HA on collagen matrices is 6-8 times greater than that of chitosan adsorbed under the same conditions [4], and the presence of chitosan on the matrix surface increases the adsorption of HA by 15-20% due to the electrostatic interaction of differently charged polymers during the formation of polyelectrolyte coatings.

Polyanion adsorption isotherms were obtained. It turned out that the dependence of the HA content in the matrix on the initial concentration of the solution was nonlinear (Fig. 1 b). At an initial solution concentration of 0.5 g/L, the HA content in the matrix was 3 wt. % , and an increase in the concentration to 2 g/l led only to a twofold increase in the HA content in the matrix to 6.0 wt.%.

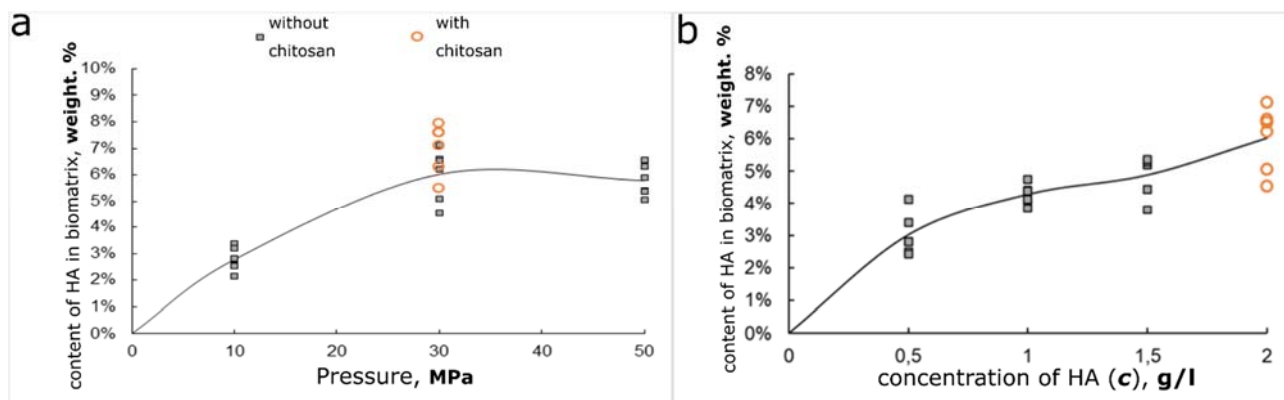


Fig. 1. a) The dependence of the amount of adsorbed HA on the substrate (pericardial collagen matrix) when applied from solutions in carbonic acid in relation to the weight. % of the applied pressure. The concentration of the HA solution is 2 g/l, the temperature is 23-25 °C, the application time is 3 h. b) The dependence of the content of hyaluronic acid in the matrix on the initial concentration of the solution (Pressure-30 MPa, temperature-23-25 °C, application time-3 h).

Comparison of the obtained data on the binding of HA in matrices with the equilibrium concentration of solutions gives a dependence characteristic of the binding of substances at different adsorption centers or reflecting changes in the surface properties as the molecules are adsorbed.

Acknowledgement. This work was supported by the Russian Science Foundation, grant 20-03-00468 "a".

References:

- [1] Gallyamov M.O., Chaschin I.S., Khokhlova M.A., Grigorev T.E., Bakuleva N.P., Lyutova I.G., Kondratenko J.E., Badun G.A., Chernysheva M.G., Khokhlov A.R. // *Materials Science and Engineering C* 37 (2014) 127.
- [2] Albright V., Zhuk I, Wang Y, Selin V, Van de Belt-Gritter B, Busscher H.J., Van der Mei H.C., Sukhishvili S.A.S.A. // *Acta Biomaterialia* 61 (2017) 66.
- [3] Chernysheva M.G., Popov A.G., Tashlitsky V.N., Badun G.A. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 565 (2019) 25-29.
- [4] Chaschin I.S., Badun G.A., Chernysheva M.G., Bakuleva N.P. // *Doklady Physical Chemistry* 472 (2017) 538.

Изучение люминесцентных материалов на основе неорганических аэрогелей

Лебедев А.Е., Сулова Е.Н., Меньшутина Н.В., Рунина К.В., Петрова О. Б., Хомяков А.В.,
Аветисов И.Х.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

artem.evg.lebedev@gmail.com

Благодаря своим уникальным свойствам, высокой пористости, развитой внутренней поверхности, аэрогели являются перспективными матрицами-носителями различных функциональных соединений, в том числе металлорганических комплексов, обладающих люминесцентными свойствами. Люминесцентные металлорганические комплексы применяются при производстве энергосберегающих источников света [1], медицинских люминесцентных меток, биосенсоров, панелей плазменных и OLED-дисплеев [2,3]. Но в данных производствах важно использовать высокочистые исходные соединения с интенсивной люминесценцией. Поэтому металлорганические комплексы могут быть внедрены матрицу-носитель для защиты от воздействий внешней среды, сохранения качества при длительном хранении, транспортировке и использовании. В качестве матриц-носителей металлорганических комплексов широко используются металл-органические каркасные структур (MOF – metal-organic framework). Но MOF не выдерживают долгого воздействия высоких температур, в отличие от аэрогелей на основе неорганических веществ, которые являются термически стабильными. К тому же MOF имеют низкие значения удельной поверхности, что также является недостатком по сравнению с аэрогелем.

В рамках исследования разработаны новые люминофорные материалы на основе неорганических аэрогелей. На рисунке 1, для примера, представлена фотография полученных материалов, которая демонстрирует их фотолюминесценцию при длине волны возбуждения 380 нм.



Рис. 1. Фотолюминесценция люминофорных материалов на основе аэрогелей при длине волны возбуждения 380 нм

Установлено влияние люминофорных соединений на внутреннюю структуру и свойства аэрогелей. Изучены люминесцентные характеристики разработанных материалов, показано, что они отличаются эффективностью сравнимой с эффективностью чистого люминофорного соединения. При этом отмечены особенности влияния структуры аэрогеля на люминесцентные характеристики.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России, FSSM-2020-0003.

Литература:

- [1] Kohale R.L., Dhoble S.J. Development of Dy³⁺ activated K₂MgP₂O₇ pyrophosphate phosphor for energy saving lamp // *Journal of Luminescence*. 2013. Vol. Complete, № 138. P. 153–156.
- [2] Kodan M. *OLED Lighting* // *OLED Displays and Lighting*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2017. P. 147–165.
- [3] Okazaki C. et al. Luminance saturation properties of PDP phosphors // *Journal of Luminescence*. Elsevier Science Publishers B.V., 2000. Vol. 87. P. 1280–1282.

Investigation of luminescent materials based on inorganic aerogels

Lebedev A.E., Suslova E.N., Menshutina N.V., Runina K.B., Petrova O.B., Khomyakov A.V.,
Avetisov I.Kh.

MUCTR, Moscow, Russia
artem.evg.lebedev@gmail.com

Aerogels are promising matrix carriers for various functional compounds, including organometallic complexes with luminescent properties due to their unique properties, such as high porosity, high specific surface area, low density. Luminescent organometallic complexes are used in the production of energy-saving light sources [1], biosensors, OLED display panels [2,3]. But it is important to use high-purity compounds with intense luminescence. Therefore, organometallic complexes can be embedded in matrix for protection against environment and to maintain quality during long-term storage, transportation and usage. Metal-organic framework (MOF) structures are widely used as matrix carriers of organometallic complexes. But MOFs do not withstand long exposure to high temperatures, unlike inorganic-based aerogels, which are thermally stable. In addition, MOFs have low specific surface areas, which is also a disadvantage compared to aerogel.

As part of the study, new luminescent materials based on inorganic aerogels have been developed. Figure 1 shows a photo of the obtained materials, which demonstrates their photoluminescence at an excitation wavelength of 380 nm.



Fig. 1. Photoluminescence of aerogel-based luminescent material at an excitation wavelength of 380 nm

The effect of internal structure and properties of aerogels on luminescent compound has been established. The luminescent characteristics of the developed material have been studied; it has been shown that they comparable to pure luminescent compound. At the same time, the features of the influence of the aerogel structure on the luminescent characteristics are noted

Acknowledgments: The research was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, FSSM-2020-0003.

References:

- [1] Kohale R.L., Dhoble S.J. Development of Dy³⁺ activated K₂MgP₂O₇ pyrophosphate phosphor for energy saving lamp // Journal of Luminescence. 2013. Vol. Complete, № 138. P. 153–156.
- [2] Kodan M. OLED Lighting // OLED Displays and Lighting. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2017. P. 147–165.
- [3] Okazaki C. et al. Luminance saturation properties of PDP phosphors // Journal of Luminescence. Elsevier Science Publishers B.V., 2000. Vol. 87. P. 1280–1282.

Идентификация биологически активных веществ из аралии маньчжурской полученных путем сверхкритической экстракции

Казеев И.В.¹, Артемьев А.И.², Худеев И.И.², Меньшутина Н.В.²

1 - Национальный медицинский исследовательский центр онкологии имени Н.Н. Блохина, Москва, Россия

2 - Международный учебно-научный центр трансфера фармацевтических и биотехнологий, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

E-mail: wtykapb@gmail.com

Растительное сырье является ценным источником разнообразных компонентов, обладающих антиоксидантными, тонизирующими и иммуномодулирующими свойствами. В работе исследовали получение биологически активных веществ из аралии маньчжурскую (*Aralia mandshurica*). В состав биологически активных веществ входят представленные на рисунке 1 аралозиды - гликозиды олеаноловой кислоты, принадлежащие к тритерпеновым сапонинам.

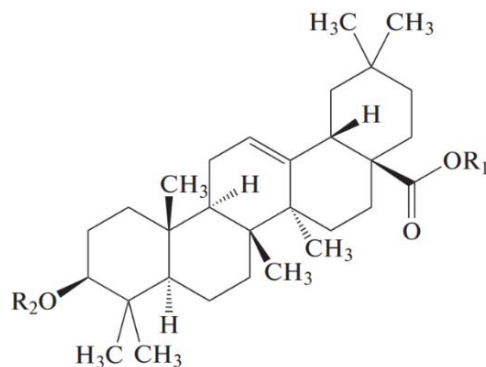


Рис. 1. Структура аралозидов (R_1 , R_2 – углеводные фрагменты)

Широкий спектр применения тритерпеновых сапонинов и высокая биологическая активность указывает на актуальность поиска новых способов их получения. Классическим подходом к получению аралозидов является жидкостная экстракция. Данный подход характеризуется низкой селективностью и низким выходом целевых веществ. Таким образом, предлагается сверхкритическая экстракция (СКЭ) как универсальный и более эффективный подход к получению аралозидов. СКЭ аралозидов из корней аралии маньчжурской позволяет сохранить целостность экстрагируемых веществ избегая полимеризации; получать биологически активные вещества без содержания органических растворителей, что приводит к сокращению количества стадий обработки экстракта.

В данной работе показаны результаты проведения жидкостной экстракции и СКЭ аралозидов из корней аралии маньчжурской. СКЭ проводили на установке собственной конструкции. В качестве экстрагента использовали сверхкритический диоксид углерода. Полученные результаты сравнивали с помощью ИК-спектрометрии. Для двух типов экстракции были зарегистрированы полосы поглощения ассоциированных -ОН групп в области $3450-3200\text{ см}^{-1}$ и С=О группы при 1689 см^{-1} , указывающие на содержание

аралозидов. Результаты ИК-спектроскопии показывают, что содержание аралозидов в экстракте, полученном при СКЭ выше чем в экстракте, полученном при жидкостной экстракции. ИК-спектроскопия выполнялась на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Для идентификации и определения массового выхода целевых компонентов в экстракте, полученном при СКЭ, применялась высокоэффективная жидкостная хроматография спектрометрическим детектированием. При обработке полученных результатов были идентифицированы молярные массы: 925 г/моль – аралозид А и его изомеры; 1087 г/моль – аралозид С и его изомер. В экстракте содержание аралозидов составило 77 %.

Identification of biologically active substances from Manchurian aralia obtained by supercritical extraction

Kazeev I.V.¹, Artemiev A.I.², Khudeev I.I.², Menshutina N.V.²

1 - Federal State Autonomous Institution «Institute of Medical Materials», Moscow, Russian Federation

2 - International Science and Education Center for Transfer of Biopharmaceutical Technologies, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Vegetable raw materials are a valuable source of various components with antioxidant, tonic and immunomodulatory properties. The study investigated the production of biologically active substances from the Manchurian aralia (*Aralia mandshurica*). The composition of biologically active substances includes aralosides shown in Figure 1 - oleanolic acid glycosides belonging to triterpene saponins.

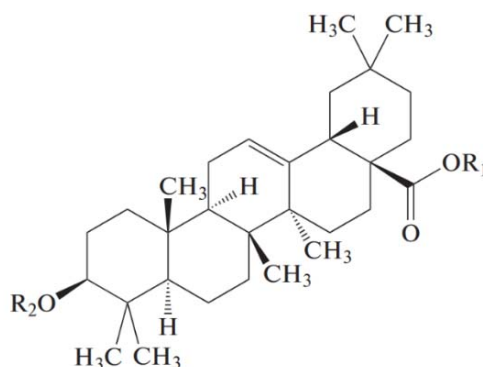


Fig. 1. Structure of aralosides (R_1 , R_2 - carbohydrate fragments)

The wide range of applications of triterpene saponins and high biological activity indicate the relevance of the search for new methods of their preparation. Liquid extraction is the classical approach to the preparation of aralosides. This approach is characterized by low selectivity and low yield of target substances. Thus, supercritical extraction (SCE) is proposed as a universal and more efficient approach to the preparation of aralosides. SCE of aralosides from the roots of Manchurian aralia allows to preserve the integrity of the extracted substances avoiding polymerization; to obtain biologically active substances without the content of organic solvents, which leads to a reduction in the number of processing stages of the extract.

This work shows the results of liquid extraction and SCE of aralosides from the roots of Manchurian aralia. SCE was carried out on a unit of our own design. Supercritical carbon dioxide was used as an extractant. The results obtained were compared using IR spectrometry. For two types of extraction, absorption bands of associated -OH groups were recorded in the region of $3450\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ and C = O groups at 1689 cm^{-1} , indicating the content of aralosides. The results of IR-spectrometry show that the content of aralosides in the extract obtained with the SCE is higher than in the extract obtained with the liquid extraction. IR spectrometry was carried out on the equipment of the Center for Collective Use of the Russian Chemical Technology University named after D.I. Mendeleev.

To identify and determine the mass yield of the target components in the extract obtained by SCE, high-performance liquid chromatography by spectrometric detection was used. When processing the results obtained, the following molar masses were identified: 925 g / mol - araloside A and its isomers; 1087 g / mol - araloside C and its isomer. The araloside content in the extract was 77%.

ОЦЕНКА СКАЧКОВ ДАВЛЕНИЙ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ ПЕЧАТИ ГЕЛЕВЫМИ МИКРОКАПЛЯМИ

Жигарьков В.С., Юсупов В.И.

Институт фотонных технологий РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г.

Троицк, г. Москва

vzhiqarkov@gmail.com

Лазерно-индуцированный прямой перенос (LIFT) позволяет с высокой эффективностью осуществлять печать малых объемов вещества на различных приемных средах. В частности, он широко применяется в тканевой инженерии [1-2], а также лежит в основе метода лазерной инженерии микробных систем (ЛИМС), позволяющего осуществлять выделение микроорганизмов из природных сообществ [3].

Непосредственно перед процессом лазерной печати на донорную стеклянную пластину с поглощающим металлическим (Ti, Cr, Au и др) слоем наносится слой гелевого субстрата с клетками или частицами почвы. Подготовленный образец закрепляется в области фокусировки лазерного излучения [4]. Поглощение лазерного импульса приводит к быстрому локальному нагреву этого слоя и близлежащих тонких слоев пластинки и гелевого субстрата. В результате возникают быстро расширяющийся парогазовый пузырь и тонкая струя субстрата, переносящая микрокаплю на приемные среды [4]. Перенесенные таким образом микрокапли могут содержать малые объемы почвы или единичные микроорганизмы, что увеличивает вероятность выделения отдельного микроорганизма.

Однако в процессе лазерного воздействия на живые системы, находящиеся в субстрате, действует целый ряд негативных физических факторов: возникают ударные акустические волны и высокие температуры, большие ускорения при переносе капель могут приводить к повреждению клеток, кроме того разрушение поглощающей пленки приводит к выбросу металлических наночастиц, что может сказываться на условиях культивирования микроорганизмов [5]. Снижение негативных факторов является актуальной задачей.

Целью работы была оценка скачков давлений (рис. 1), возникающих при лазерной печати гелевыми микрокаплями в слое геля с микроорганизмами, при использовании различных металлических пленок донорной пластины, а также оценка степени деструкции поглощающих пленок.

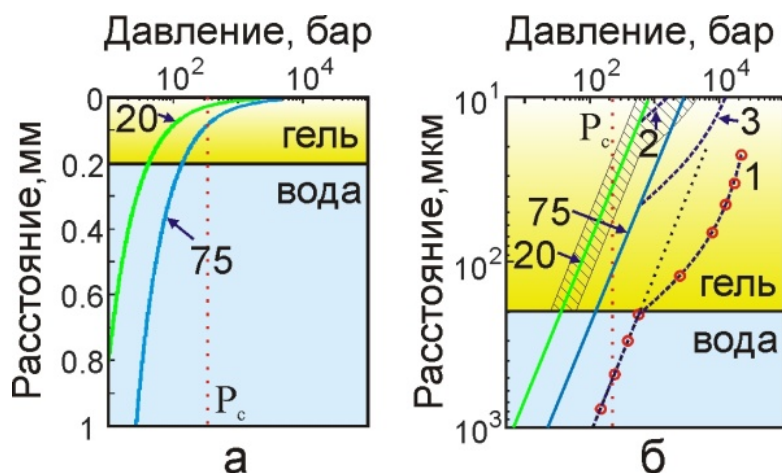


Рис. 1. Профили скачков давления в воде вблизи поглощающей пленки Ti толщиной 50 нм для энергий лазерных импульсов $E=20$ и 75 мкДж в линейном (а) и логарифмическом (б) масштабах.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках исполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части исследования методами электронной микроскопии и гранта РФФ 20-14-00286 в части применения оптоакустических методов для совершенствования технологии ЛИМС.

Список литературы

1. Guillotin, B., Guillemot, F. Cell patterning technologies for organotypic tissue fabrication //Trends in biotechnology. - 2011. - Т. 29. №. 4. – С. 183-190.
2. Guillemot, F. et al. High-throughput laser printing of cells and biomaterials for tissue engineering //Acta biomaterialia. – 2010. - Т. 6. - №. 7. - С. 2494-2500.
3. Kochetkova T. V. et al. Tepidiforma bonchosmolovskayae gen. nov., sp. nov., a moderately thermophilic Chloroflexi bacterium from a Chukotka hot spring (Arctic, Russia), representing a novel class, Tepidiformia, which includes the previously uncultivated lineage OLB14 //International journal of systematic and evolutionary microbiology. – 2020. – Т. 70. – №. 2. – С. 1192-1202.
4. Yusupov V. I. et al. Laser engineering of microbial systems //Laser Physics Letters. – 2018. – Т. 15. – №. 6. – С. 065604.
5. Cheptsov V. S. et al. Laser printing of microbial systems: effect of absorbing metal film //Letters in applied microbiology. – 2018. – Т. 67. – №. 6. – С. 544-549.

Информативность лабораторных опытов по сверхкритической флюидной экстракции: точность идентификации моделей процесса

Саламатин А.А.^{1,2}, Халиуллина А.С.³

1 – Институт механики и машиностроения ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

2 – Институт вычислительной математики и информационных технологий и институт геологии и нефтегазовых коммуникаций КФУ, Казань, Россия

3 – Институт фундаментальной медицины и биологии КФУ, Казань, Россия

arthur.salamatin2@gmail.com

Промышленное масштабирование технологий сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) предполагает создание и параметрическое наполнение прогностических моделей процесса, основанных на уравнениях баланса массы целевых извлекаемых соединений (масла) для отдельных фаз (экстрагент и растительный материал). Такие модели позволяют решать прямую задачу математического моделирования – предсказывать значения наблюдаемых величин, например, кривую выхода масла (КВМ), при заданных свойствах сырья и параметрах процесса. Расчеты с использованием моделей позволяют оценить себестоимость конечного продукта и сроки окупаемости капитальных вложений.

Успешное использование моделей невозможно, однако, без их предварительной адаптации в ходе решения обратных задач математического моделирования. Такие модели содержат эффективные параметры, например коэффициент диффузии масла по транспортным каналам сырья и концентрация насыщения масла в экстрагенте. Величины не поддаются прямому измерению и существенно зависят от термодинамических условий экстрагирования и характеризуют используемое растительное сырье. Их конкретные значения можно установить только в результате согласования теории с данными специально спланированной серии лабораторных опытов.

Наиболее часто для решения обратных задач СКФЭ применяется метод наименьших квадратов (МНК). Он сводится к минимизации невязки между предсказанными и наблюдаемыми значениями КВМ. Результатом является единственная точка в параметрическом пространстве, которая называется наиболее правдоподобным значением оцениваемых параметров модели. В рамках МНК невозможно охарактеризовать степень правдоподобия остальных значений параметров, исследовать чувствительность модели к значениям оцениваемых параметров, а также оценить точность идентификации значений.

Дополнительные сложности возникают в условиях, когда число оцениваемых параметров превышает 5, и они сильно коррелированы между собой. Это характерно и для СКФЭ. В рамках наиболее простой постановки при одновременном анализе четырех КВМ, полученных для разных фракций молотого просеянного сырья, число одновременно оцениваемых параметров изменяется от 7 до 12.

Более полное исследование обратной задачи возможно на основе Байесовского подхода с применением метода Монте Карло для марковских цепей [1]. Результатом

решения задачи в рамках такой постановки является функция распределения параметров модели (всего эксперимента). Распределение характеризует шанс (вероятность) того, что некоторый вектор значений параметров схематизации отвечает истинным характеристикам системы. Максимум соответствующей плотности вероятности – решение по методу МНК. Методы Монте Карло для марковских цепей позволяют получить независимую случайную выборку по распределению. Само распределение исследуется на основе выборки.

Подход был применен для анализа известного в литературе эксперимента по экстракции из молотых косточек абрикоса [2]. Эксперимент состоял из четырех независимых опытов. Каждый опыт проводился при одинаковых значениях параметров. Варьировался только средний размер частиц в навеске сырья, из которой формировался зернистый слой. Таким образом, все 4 КВМ характеризуются общим значением коэффициента диффузии, полного содержания масла и его концентрации насыщения в растворителе. Дополнительно, для каждого опыта необходимо определить объемную долю пылевой (мелкодисперсной) фракции частиц, которая неизбежно присутствует в навеске наряду с основными, крупными частицами [3]. В рамках проекта сравнивалась информативность каждого отдельного опыта в отношении оцениваемых параметров сырья. Было установлено, что минимальный набор опытов в эксперименте должен включать экстракцию при очень тонком и очень грубом измельчении. Тогда возможно достоверно и с достаточной точностью оценить все параметры сырья при заданных термодинамических условиях процесса. Дополнительная информация об оцениваемых параметрах, которая содержится в КВМ, отвечающих промежуточной степени измельчения сырья, оказывается несущественной на фоне материальных затрат на выполнение эксперимента.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-31-60013.

Литература:

- [1] Mosegaard K. // *Inverse Problems*. 1998. V.14. P. 405–426.
- [2] Özkal S.G., Yener M.E., Bayındırlı L. // *J. Supercrit. Fluids*. 2005. V.35. P. 119–127.
- [3] Egorov A.G., Salamatın A.A. // *Chem. Eng. Technol.* 2015. V. 38. P. 1203–1211.

Inference of model parameters of the supercritical fluid extraction process: sensitivity analysis

Salamatin A.A.^{1,2}, Khaliullina A.S.³,

1 – *IME - Subdivision of FIC KazanSC of RAS, Kazan, Russia*

2 – *Institute of Computational Mathematics and Information Technologies, KFU, Kazan, Russia*

3 – *Institute of Fundamental Medicine and Biology, KFU, Kazan, Russia*

arthur.salamatin2@gmail.com

Industrial scale-up of supercritical fluid extraction (SFE) technology assumes development of predictive models of the process based on the mass balance equations of the target extractable compounds (oil) for individual phases (solvent and plant material). Such models allow solving the forward problem of mathematical modeling - predicting the values of the observed quantities, for example, the overall extraction curve (OEC), for the given properties of the raw material and process parameters. Calculations using these models allow for the estimation of the cost of the final product and the payback period of capital investments.

The successful use of models is impossible, however, without their preliminary adaptation in the course of solving inverse problems of mathematical modeling. Such models contain effective parameters, for example, the diffusion coefficient of the oil along the transport channels of the raw material and the saturation concentration of the oil in the solvent. The values cannot be measured directly and significantly depend on the thermodynamic conditions of extraction and characterize the plant material used. Their particular values can be established only as a result of the model verification against the observed data.

Most often, the least squares method (LSM) is used to solve inverse problems of SFE. It reduce to minimization of the discrepancy between the predicted and observed OEC values. The result is a single point in the parametric space, which is called the maximum likelihood value of the model parameters. Within the framework of LSM, it is impossible to characterize the likelihood of the remaining parameter values, to investigate the sensitivity of the model to the values of its parameters, and also to evaluate the inference accuracy of the values.

Additional difficulties arise when the number of estimated parameters exceeds five, and they are strongly correlated with each other. This is typical for SFE. Within the framework of the simplest formulation, with the simultaneous analysis of four OECs obtained for different fractions of ground sieved raw material, the number of simultaneously estimated parameters varies from 7 to 12.

A more detailed study of the inverse problem is possible within the framework of the Bayesian approach using the Monte Carlo method for Markov chains [1]. The result of solving the problem within the framework of this formulation is the distribution function of the parameters of the model (of the entire experiment). The distribution characterizes the chance (probability) that a certain vector of values of the schematization parameters is the true values. The maximum of the corresponding probability density is the LSM solution. Monte Carlo methods for Markov chains

allow obtaining an independent random sample from the distribution. The distribution itself is investigated on the basis of this sample.

The approach was applied to analyze the experiment published in the literature for ground apricot kernels [2]. The experiment consisted of four independent runs. Each run was carried out with the same process parameter values. Only the average particle size in the batch of the raw material, from which the packed bed was formed, was varied. Thus, all four OECs are characterized by a common value of the diffusion coefficient, total oil content and its saturation concentration in the solvent. Additionally, for each experiment it is necessary to determine the volume fraction of the dust (finely ground) fraction of particles, which is inevitably present in the sample along with the main, large particles [3]. Within the framework of the project, the information content of each individual experiment was compared in relation to the estimated parameters of raw material. It was found that the minimum set of experimental runs should include extraction with very fine and very coarse grinding. Then it is possible to estimate all the parameters of the raw material under the given thermodynamic conditions of the process reliably and with sufficient accuracy. Additional information about the estimated parameters, which is contained in the observed OECs, corresponding to an intermediate degree of grinding of raw material, turns out to be insignificant if compared to the cost of experiment.

Acknowledgement. This work was supported by the Russian Science Foundation, grant 19-31-60013.

References:

- [1] Mosegaard K. // *Inverse Problems*. 1998. V.14. P. 405–426.
- [2] Özkal S.G., Yener M.E., Bayındırlı L. // *J. Supercrit. Fluids*. 2005. V.35. P. 119–127.
- [3] Egorov A.G., Salamatın A.A. // *Chem. Eng. Technol.* 2015. V. 38. P. 1203–1211.

Сверхкритический диоксид углерода в процессах извлечения ценных компонентов из фосфогипса

Хаваза Т.Н., Ибраимов З.Т., Калина И.А., Токпаев Р.Р., Наурызбаев М.К.

Центр физико-химических методов исследования и анализа, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, 050012, г. Алматы, Республика Казахстан

E-mail: rustamtokpaev@mail.ru

Каратауский фосфоритовый концентрат содержит 5-7% масс. редкоземельных элементов [1], 70% из которых переходят в фосфогипс (ФГ) при получении экстракционной фосфорной кислоты [2]. Одним из преимуществ казахстанского фосфогипса является отсутствие радиоактивных примесей, таким образом продукты, получаемые в результате его переработки, не нуждаются в дополнительной очистке [3]. По результатам рентгенофазового анализа основными соединениями в исследуемом ФГ являются бассанит, кварц, гипс [1, 4]. Получение ценных компонентов (соли кальция, стронция и РЗМ) из ФГ является актуальным с экологической и с экономической точек зрения [5]. РЗМ в ФГ находятся как в изоморфном состоянии в кристаллах сульфата кальция, так и образуют отдельные фазы в виде фосфатных солей [6]. Авторами работы предлагается технология, позволяющая переработать ФГ с учетом комплексного подхода, при котором потери РЗМ в технологическом процессе минимальны. Благодаря конверсии сульфата кальция в карбонат кальция в сверхкритических условиях диоксида углерода снижаются расходные коэффициенты, а также снижается время процесса.

В настоящей работе был изучен процесс конверсии казахстанского фосфогипса в фосфомел в среде СК-СО₂. Содержание целевых компонентов в исходной пробе ФГ представлены в таблице 1. Для очистки ФГ от водорастворимых соединений фосфора и фтора была проведена предварительная отмывка ФГ водой при различных соотношениях Т:Ж на протяжении 120 минут с последующей фильтрацией пульпы. Отмытый ФГ подвергался конверсии в растворе карбоната натрия в условиях СК-СО₂ (Т= 32 °С, Р= 73 атм.)

Табл. 1 – Содержание целевых компонентов в анализируемом ФГ

	Ca	Mg	Sr	Fe	Al	∑РЗМ	P ₂ O ₅	F
С, ppm	52210,83	1643,046	547,8837	1410,82	1241,286	191,4952	41483	4793

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP08957404).

Литература:

[1] Massalimova B.K., Sadieva K.R., Matniyazova G.K., Tsoy I.G., Kulbaeva, D.A., Satkymbayeva A.B., Bakybayev A.A. Extraction of rare-earth elements from the composition of Karatau phosphorites // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences. – 2018. – Vol. 3. – (429). – P.130-136.

- [2] Тареева О.А. Разработка сернокислотной технологии извлечения редкоземельных металлов из фосфополугидрата // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Апатиты. – 2012. – 157с.
- [3] Girts Bumanis, Jelizaveta Zorica, Diana Bajare, Aleksandrs Korjakins. Technological properties of phosphogypsum binder obtained from fertilizer production waste // Energy Procedia. – 2018. – Vol. 147. – P. 301-308.
- [4] Т.Н. Хаваза, Р.Р. Токпаев, З.Т. Ибраимов, А.А. Атчабарова, М.К. Наурызбаев. Изучение процессов выщелачивания иттрия и лантана из казахстанского фосфогипса // Вестник КазНТУ. – 2019. – №6 (136). – С. 863-867.
- [5] Naimanbayev M.A., Lokhova N.G., Baltabekova Zh.A., Dukembayeva A.Zh. Thermodynamic assessment of conversion of phosphogypsum components in carbonates // Integrated use of mineral resources. – 2011. – No 5. – P. 55-59.
- [6] Д.С. Зинин. Фазовые превращения при попутном извлечении РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты: канд.хим.наук: 02.00.01. – М.: РХТУ имени Д.И. Менделеева, 2018. – 145 с.

Сверхкритический синтез пироксилина

Шалмагамбетов К.М.^{1,2}, Ихсанов Е.С.^{1,2}, Кудайбергенов Н.Ж.^{1,2}, Мейрбеков Н.А.¹,
Наурызбаев М.К.^{1,2}

1 – *Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

2 – *Центр физико-химических методов анализа, Алматы, Казахстан*

E-mail докладчика: erbol.ih@gmail.com

В статье представлены результаты исследования процесса получения нитроцеллюлозы из казахстанского целлюлозного сырья по сверхкритической технологии.

Нитрование может осуществляться как прямо, так и косвенно. Процессы прямого нитрования включают в себя реакции замены атома водорода нитрогруппой или добавления нитрогруппы через множественную связь, а не прямое нитрование включает замену других атомов или групп атомов нитрогруппой (например, галогенов, сульфогрупп). К методам непрямого нитрования относятся реакции окисления азотсодержащих веществ до нитросоединений, а также реакции конденсации.

В то же время традиционный метод нитрования целлюлозы довольно «грязный» с экологической точки зрения, так как расходует огромное (в несколько тысяч раз больше, чем объем полученной нитроцеллюлозы) количество воды на последующий этап отмычки. нитроцеллюлоза из остатков нитрирующей смеси после нитрования.

Этот фактор значительно увеличивает стоимость рециркуляции воды и привязывает производство к крупным источникам пресной воды, что не всегда возможно, особенно в засушливых регионах.

Кроме того, из-за относительно небольшой конверсии процесса нитрования с использованием нитрующей смеси для производства нитроцеллюлозы требуется строительство крупных производственных цехов. Это тоже не всегда оправдано.

Связь с вышесказанным большой интерес вызывают альтернативные технологии нитрования, в частности нитрование в сверхкритических условиях.

Целью данной работы является исследование процессов нитрования целлюлозы в сверхкритическом статическом реакторе.

Для эксперимента выбран метод нитрования в статическом сверхкритическом реакторе в среде диоксида углерода с использованием оксида азота V в качестве нитрующего агента.

В качестве сырья используется хлопковая масса 1-го сорта.

Исходным реагентом для получения оксида азота V была азотная кислота с концентрацией 65%.

Процесс проводят в статическом реакторе.

В результате была получена белая волокнистая масса, внешне похожая на целлюлозу, легко растворимая в ацетоне и не растворимая в воде, плотность 1,63 г / см³, исходя из

плотности, анализа температуры плавления и характера горения. , можно сделать вывод о пироксилине с содержанием азота 12,05 - 12,4%.

Благодарности: Работа выполнена в рамках ПЦФ BR05236420 «Зеленые технологии на основе сверхкритических сред»

Литература:

- [1] D. Baruah, P. Pahari, & D. Konwar. Synthesis of (E)-nitroolefins and substituted nitrobenzenes via decarboxylative nitration using cellulose supported copper nanoparticles // *Tetrahedron Letters*. 2015 Vol. 56. P. 2418–2421
- [2] D.T. Clark, & P.J. Stephenson. studies of the nitration and denitration of cellulosic materials // *Polymer*. 1982. Vol. 23. P. 1034–1038
- [3] N. Eisenreich, & A. Pfeil A. Non-linear least-squares fit of non-isothermal thermoanalytical curves. reinvestigation of the kinetics of the autocatalytic decomposition of nitrated cellulose // *Thermochimica Acta*. 1983. Vol.61. P. 13–21
- [4] S.V. Stovbun, S.N. Nikol'skii, V.P. Mel'nikov, M.G. Mikhaleva, Y.A. Litvin, A.N. Shchegolikhin, ... A.D. Rogozin. Chemical physics of cellulose nitration // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2016. Vol. 10. P. 245–259
- [5] I. V.M. Barbosa, D.M. Merquior, & F.C. Peixoto. Continuous modelling and kinetic parameter estimation for cellulose nitration // *Chemical Engineering Science*. 2005. Vol. 60. P. 5406–5413

Supercritical synthesis of pyroxylin

Shalmagambetov K.M.^{1,2}, Ikhsanov Y.S.^{1,2}, Kudaibergenov N.Zh.^{1,2}, Meirbekov N.A.¹, Nauryzbaev M.K.^{1,2}

1 - *al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan*

2 - *Center for Physical and Chemical Methods of Analysis, Almaty, Kazakhstan*

E-mail of speaker: erbol.ih@gmail.com

This article presents the results of a study of the process of producing nitrocellulose from Kazakhstani cellulose raw materials using supercritical technology.

Nitration can be carried out both directly and indirectly. Direct nitration processes include the reactions of replacing a hydrogen atom by a nitro group or the addition of nitrating agents via a multiple bond, and indirect nitration involves replacing other atoms or groups of atoms with a nitro group (for example, halogens, sulfo groups). Indirect nitration methods include oxidation reactions of nitrogen-containing substances to nitro compounds, as well as condensation reactions leading to nitro compounds.

At the same time, the traditional method of nitration of cellulose is quite "dirty" from an environmental point of view, since it spends a huge (several thousand times more than the volume of nitrocellulose obtained) amount of water for the subsequent stage of washing nitrocellulose from nitration mixture residues after nitration.

This factor significantly increases the cost of water decontamination and links production to large reservoirs, which is not always possible, especially in arid regions.

In addition, due to the relatively small conversion of the nitration process using a nitrating mixture, the production of nitrocellulose requires the construction of large-scale production workshops. This is also not always justified.

Associations with the above are of great interest to alternative nitration technologies, in particular nitration under supercritical conditions.

The aim of this work is to study the processes of nitration of cellulose in a supercritical static reactor.

For the experiment, the nitration method chosen in a static supercritical reactor in a carbon dioxide medium using nitric oxide V as a nitrating agent.

As a raw material, cotton pulp of the 1st grade used.

The initial reagent for producing nitric oxide V was nitric acid with a concentration of 65%

The process carried out in a static reactor.

As a result, a white fibrous mass was obtained, similar in appearance to cellulose, readily soluble in acetone and insoluble in water, the density was 1.63 g / cm³, based on the density, analysis of the melting temperature and the nature of the combustion, we can conclude pyroxylin with a nitrogen content of 12.05 - 12.4%.

Acknowledgments: The work carried out in the framework of the PTF BR05236420 "Green technologies based on supercritical media"

References

- [1] D. Baruah, P. Pahari, & D. Konwar. Synthesis of (E)-nitroolefins and substituted nitrobenzenes via decarboxylative nitration using cellulose supported copper nanoparticles // *Tetrahedron Letters*. 2015 Vol. 56. P. 2418–2421
- [2] D.T. Clark, & P.J. Stephenson. studies of the nitration and denitration of cellulosic materials // *Polymer*. 1982. Vol. 23. P. 1034–1038
- [3] N. Eisenreich, & A. Pfeil A. Non-linear least-squares fit of non-isothermal thermoanalytical curves. reinvestigation of the kinetics of the autocatalytic decomposition of nitrated cellulose // *Thermochemica Acta*. 1983. Vol.61. P. 13–21
- [4] S.V. Stovbun, S.N. Nikol'skij, V.P. Mel'nikov, M.G. Mikhaleva, Y.A. Litvin, A.N. Shchegolikhin, ... A.D. Rogozin. Chemical physics of cellulose nitration // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2016. Vol. 10. P. 245–259
- [5] I. V.M. Barbosa, D.M. Merquior, & F.C. Peixoto. Continuous modelling and kinetic parameter estimation for cellulose nitration // *Chemical Engineering Science*. 2005. Vol. 60. P. 5406–5413

Исследование комплексов с переносом зарядов клеточных структур

Шаповалов Ю.А.¹, Гладышев П.П.², Токпаев Р.Р.¹

1 - ТОО "Центр физико-химических методов исследования и анализа"
НАО Казахский национальный университет им. аль Фараби, Казахстан

2 - Государственный университет «Дубна» Россия
yu.shapovalov@mail.ru

Живую природу объединяет общий путь эволюционного развития. При переходе на более высокий уровень развития, живая природа совершенствует процессы и механизмы, реализуемые в клетках. Общим принципом, объединяющим растения и животных, в том числе человека, является перенос энергии и электронов в биологических объектах. Установлено, что основные биоэнергетические процессы клеток протекают в биологических мембранах (БМ), которые представляют собой бислойную липидно-белковую структуру толщиной от 50 до 70 ангстрем. БМ представляет собой две гидрофильных поверхности, разделенные гидрофобной жидкокристаллической зоной. Кроме липидов в структуре БМ можно обнаружить пигменты, кофакторы, ферменты, а также ряд других биоорганических соединений. БМ, содержащие каротиноиды, представляют собой высокоорганизованную упорядоченную среду для реализации биофизических, биохимических, фотосинтетических процессов.

Перенос зарядов в БМ, содержащей каротиноиды, осуществляется по донорно-акцепторному механизму с образованием комплексов с переносом заряда (КПЗ). Энергетический и электронный перенос в полупроводниковой жидкокристаллической мембране описывается в рамках общепринятой теории зонной проводимости. КПЗ образуются за счет взаимодействия верхней заполненной молекулярной орбитали донора с нижней вакантной молекулярной орбиталью акцептора. Липидо-каротиноидная структура БМ обеспечивает пространственное разобщение зарядов окислителя пазона (дырки) (e^+) и восстановителя электрона (e^-), что возможно при световом возбуждении полупроводниковой структуры. При этом перенос зарядов сопровождается экситонной или солитонной миграцией энергии в полупроводниковой структуре БМ. Показано, что экситоны и солитоны могут преодолевать расстояния от 10 до 20 нм. за время 10^{-14} с. Высокая скорость миграции экситона и солитона позволяет до минимума снизить потери энергии.

Каротины легко перехватывают свободные чужеродные радикалы. Принимая электрон, молекула каротина сама становится радикалом и стремится передать неспаренный электрон в активный центр биокатализаторов через высокоорганизованную систему КПЗ и фермент-кофакторные комплексы. Природа антиоксидантных свойств каротиноидов заключается в утилизации чужеродных радикалов в виде неактивных продуктов ферментативных реакций.

Важную роль в окислительно-восстановительных реакциях клетки выполняют неорганические кофакторы - ионы металлов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ,

которые образуют КПЗ с ксантофиллами, например, с астаксантином и лютеином. В порфириновой системе ион Mg^2 хлорофилла образует хелатный комплекс с атомами кислорода астаксантина и лютеина, сохраняя при этом сопряженную систему связей, обеспечивая таким образом эффективную миграцию энергии и электронов по полупроводниковой жидкокристаллической структуре БМ.

Другая, большая группа органических коферментов NAD, NADP, FAD, FMN, CoQ образуют промежуточные радикальные структуры и КПЗ с каротиноидами и также способны осуществлять перенос энергии и транспорт электронов. Было установлено, что окисление коферментов протекает через две одноэлектронные стадии, при этом образуются промежуточные свободные радикалы хиноидной и семихиноидной структуры, склонные к образованию КПЗ с каротиноидами [1].

Проводились модельные исследования работы двухэлектродной ферментативной системы (биологического генератора тока). В качестве кофермента использовали ферментный комплекс LADH-NAD, иммобилизованный сорбционным способом на электропроводных носителях: аминированном карбохроме и окисленном угле. Последние обеспечивали перенос зарядов в активный центр биокатализатора. При вводе в камеры топливного элемента: этанола и лактальдегида возникала ЭДС и генерировался устойчивый ток. Электрохимическое восстановление и окисление кофермента в системе сопровождалось его циклической ферментативной регенерацией. Для выяснения природы тока проводили тестирование биологического топливного элемента. ЭДС и ток в системе отсутствовали до подачи в полуэлементы субстратов. Введение в электролит ингибитора - цианида калия приводило к полному прекращению генерирования тока. Исследования по изучению формирования молекулярного комплекса на углеродных сорбентах и его стабильность в условиях реализации электроферментативных процессов показали принципиальную возможность прочной сорбционной иммобилизации фермент-кофакторного комплекса LADH-NAD на аминированном карбохроме и окисленном угле.

Изучалось образование КПЗ между β - каротином и липидом - кардиолипином. Для кардиолипина в видимой области спектра не были обнаружены полосы поглощения, тогда как β -каротин имеет полосы при 425, 450, 475 нм. Существенное расширение (до 100 нм) полосы поглощения β -каротина в длинноволновую область указывало на образование КПЗ кардиолипина с β -каротином. Незначительное смещение полос поглощения в длинноволновую область до 480 нм было получено для КПЗ β - каротин-лецитин относительно исходной длины - 450 нм. Проведенные экспериментальные исследования показали, что система β -каротин - кардиолипин образуют комплексы, посредством которых возможен электронный перенос через липидо-каротиноидную структуру БМ.

Экспериментальные исследования и литературные данные показали, что большая группа биомолекул способны образовывать КПЗ между собой: липиды, каротиноиды, коферменты, хлорофиллы, феофитин, гем, содержащий ионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , пластохинон и некоторые аминокислотные остатки белков и ферментов. Это нашло свое

проявление в фотосинтетических процессах, связанных с генерацией ионов H^+ , O_2^{\uparrow} , e^- из воды (рис. 1). Единая система фотосинтеза построенная из вышеперечисленных

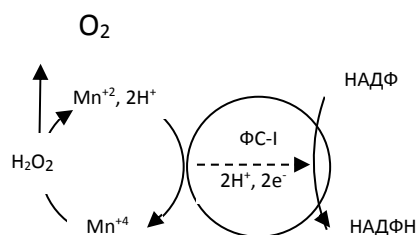


Рис. 1. Механизм превращений, протекающих в фотосистеме II компонентов формирует реакционный центр фотосистемы II (ФС-II). На начальном этапе, в результате фотоферментативной реакции из воды образуется перекись водорода, которая окисляется в активном центре ФС-II на кластере Mn_4CaO_5 с образованием O_2^{\uparrow} , H^+ , e^- . При этом Mn^{4+} восстанавливается до Mn^{2+} , а затем окисляется в Mn^{4+} при передаче восстановительных эквивалентов ФС-I. Для эффективного сбора солнечной энергии тилакоиды хлоропластов уложены в граны, которые связаны ламеллами в единую энергетическую сеть, обеспечивающую энергией ФС I и ФС II.

Литература:

[1] Шаповалов Ю.А., Гладышев П.П., Тулеуханов С.Т.//Биофизика. 2020. Т.65. №4. С.691-704.

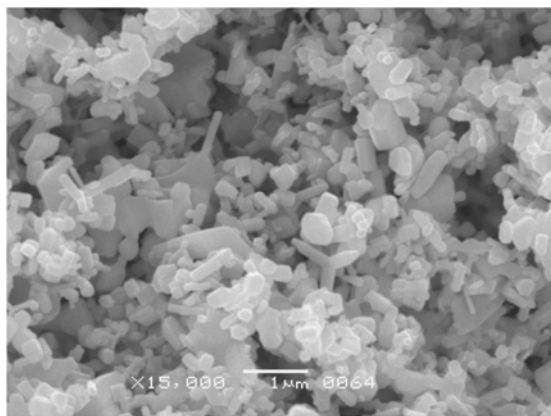
Рекристаллизация оксида цинка в среде водяного пара при свободной засыпке порошка и при механическом давлении

Ивакин Ю.Д.^{1,2}, Смирнов А.В.², Кормилицин М.Н.², Холодкова А.А.¹, Васин А.А.²,
Корнюшин М.В.², Тарасовский В. П.², Рыбальченко В. В.²

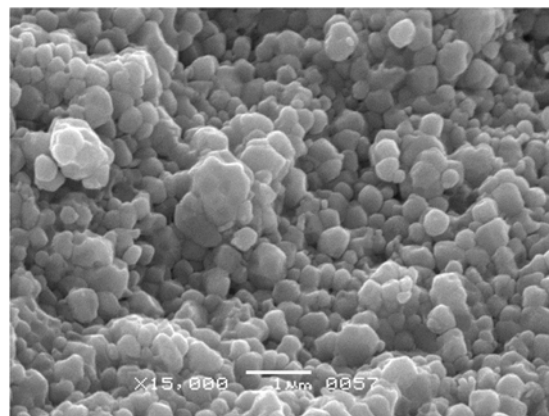
1- Химический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова» (Россия, г. Москва)

2- ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (Россия, г. Москва)
ivakin@kge.msu.ru

Обработка порошка оксида цинка в автоклаве при температуре 240°C в среде насыщенного водяного пара приводит к перераспределению массы с образованием мелкокристаллического порошка с однородными хорошо ограниченными кристаллами. При приложении механического давления к порошку в аналогичной среде происходит образование керамики с относительной плотностью 0,83-0,98 в результате процесса, известного как холодное спекание. В исходном порошке ZnO средний размер кристаллов составлял 0,2 мкм. Он вырос до 0,3–0,4 мкм в мелкокристаллическом порошке, сформированном в автоклаве, и до среднего размера зерна 0,26–0,8 мкм в керамике. При сравнении полученных результатов сделан вывод о механизме протекающих процессов и влиянии добавок, активирующих превращение.



а



б

СЭМ изображение исходного порошка ZnO (а) и микроструктуры скола керамики (б)