



Российская академия наук
Министерство науки и высшего образования РФ
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
ЗАО "ШАГ"
Редколлегия журнала «Сверхкритические флюиды: теория и практика»

XIII Научно-практическая конференция

**«Сверхкритические флюиды: фундаментальные
основы, технологии, инновации»**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

29 сентября – 04 октября 2025 г.

г. Кострома

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ



Институт Органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН



Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН



*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
«Центр рационального использования редкометалльного сырья»*



Научный совет РАН по химической технологии



ЗАО «ШАГ»



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

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

*Конференция проводится при финансовой поддержке Минобрнауки России
(соглашение о предоставлении гранта № 075-15-2025-584)*



ЗАО «ШАГ»



*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
«Центр рационального использования редкометалльного сырья»*



АНО «Институт медико-биологических исследований и технологий»



ООО «ЛТД»

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРТНЕРЫ



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



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

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ КОНФЕРЕНЦИИ

М.П. Егоров, академик РАН, научный руководитель ИОХ РАН (Москва)

ЗАМЕСТИТЕЛИ ПРЕДСЕДАТЕЛЯ КОНФЕРЕНЦИИ

С.Г. Злотин, чл.-корр. РАН, профессор, ИОХ РАН (Москва)

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

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

И.М. Абдулагатов, профессор, д.т.н., Дагестанский Государственный Университет, Институт Проблем Геотермии и Возобновляемой Энергии ОИВТ РАН (Махачкала)

В.И. Богдан, д.х.н., ИОХ РАН (Москва)

К.Г. Боголицын, профессор, д.х.н., САФУ (Архангельск)

А.А. Вошкин, чл.-корр. РАН, д.т.н., ИОНХ РАН (Москва)

Е.Н. Голубева, д.х.н., МГУ (Москва)

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

В.К. Иванов, академик РАН, д.х.н., ИОНХ РАН (Москва)

Д.А. Зимняков, профессор, д.ф.-м.н., СГТУ (Саратов)

Д.А. Леменовский, профессор, д.х.н., МГУ (Москва)

О.Н. Мартыанов, профессор, д.х.н., ИК СО РАН (Новосибирск)

В.Г. Матвеева, профессор, д.х.н., ТГТУ (Тверь)

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

О.П. Паренаго, профессор, д.х.н., ИНХС РАН (Москва)

М. Поляков, профессор, Ноттингемский университет (Великобритания)

В.К. Попов, д.х.н., ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН (Троицк, Москва)

В.И. Севастьянов, д.б.н., АНО ИМБИИТ (Москва)

М.Ю. Синёв, д.х.н., ИХФ РАН (Москва)

И.А. Успенская, профессор, д.х.н., МГУ (Москва)

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

М.Г. Киселев, ИХР РАН (Иваново)

А.А. Вошкин, ИОНХ РАН (Москва)

О.О. Паренаго, ИОНХ РАН (Москва)

В.В. Рябова, ИХР РАН (Иваново)

М.Г. Тарасевич, ЗАО «ШАГ» (Москва)

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ КОНФЕРЕНЦИИ

И.В. Кучуров, к.х.н., ИОХ РАН (Москва)

СЕКРЕТАРЬ КОНФЕРЕНЦИИ

О.О. Паренаго, ИОНХ РАН (Москва)

ТЕМАТИКА КОНФЕРЕНЦИИ. НАУЧНАЯ ПРОГРАММА

В научную программу XIII Научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» включены 4 пленарных лекции (40 мин), 6 ключевые лекций (30 мин), 38 устных докладов (20 мин), 17 устных докладов молодых ученых (15 мин), 24 стендовых доклада, 8 заочных докладов и 2 сообщения спонсоров, рассматривающих широкий круг фундаментальных и прикладных вопросов, связанных с разработкой и применением сверхкритических технологий по направлениям:

- *Фундаментальные основы СКФ: теория и моделирование*
- *Методы исследования СКФ: анализ, диагностика и методологические аспекты*
- *Химические процессы с участием СКФ в качестве реагента или растворителя*
- *Модифицирование материалов с помощью СКФ, в том числе для фармацевтических и медицинских применений*
- *Сепарационные процессы в СКФ, в т.ч. сверхкритическая флюидная хроматография*
- *Технологические основы применения СКФ: Синтез и модифицирование функциональных материалов; Фармация, косметология, медицина; Пищевые производства и продукты питания*

В рамках конференции будет проведена XVI Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» имени В.В. Лунина.

Рабочий язык конференции – русский.

НАУЧНЫЙ ЦЕНТР МИРОВОГО УРОВНЯ "ЦЕНТР РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕДКОМЕТАЛЛЬНОГО СЫРЬЯ"

Иванов В.К., Вошкин А.А., Кискин М.А., Вашурин А.С., Павлов А.А., Марьина Г.Е.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

E-mail: ncmu@igic.ras.ru

Развитие химии и химических технологий в Российской Федерации является стратегическим приоритетом, обеспечивающим технологическое лидерство. В этой связи с целью объединения ключевых компетенций специалистов в области химии, материаловедения и химических технологий, в том числе в области сверхкритических флюидных технологий, был создан «Центр рационального использования редкометалльного сырья». Основные исследования и разработки Центра направлены на решение актуальных научных и технологических задач по созданию новых материалов и внедрению в экономику важнейших наукоемких технологий.

В своем составе Центр объединяет научные компетенции Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и Кольского научного центра. В фокусе научных исследований Центра – создание передовых отечественных технологий, в том числе и микрофлюидных, для глубокой переработки, извлечения и разделения ценных компонентов из редкометалльного сырья природного и техногенного происхождения и наукоёмкой продукции на основе продуктов переработки редкометалльного сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта №075-15-2025-584).

А.А. Вошкин, А.С. Вашурин Научные центры мирового уровня – драйвер технологического лидерства России // Аналитика. 2025. №4. DOI: 10.22184/2227-572X.2025.15.4.262.265

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ ПРИ ОЦЕНКЕ БЕЗОПАСНОСТИ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ НА ПУТИ К ГОСУДАРСТВЕННОЙ РЕГИСТРАЦИИ

Арзуманянц Е.В., Перова Н.В., Севастьянов В.И.

¹АНО «Институт медико-биологических исследований и технологий», Москва

E-mail: elenaimbiit@mail.ru

Оценка безопасности нового медицинского материала или изделия (МИ) является одной из обязательных стадий его государственной регистрации в Росздравнадзоре для организации его производства и допуска на внутренний российский рынок. Данное сообщение предназначено преимущественно молодым исследователям или первопроходцам, поставившим перед собой задачу внедрения своей лабораторной разработки в клиническую практику.

Первым этапом является доказательство безопасности МИ в аккредитованном для этой цели Испытательном лабораторном центре (ИЛЦ). Ошибку, которую делают большинство «первопроходцев», это приносят в ИЛЦ на испытания образцы экспериментальных партий, в лучшем случае, опытных. В то время как оценку безопасности проводят для образцов первой установочной промышленной партии. Другими словами, исследователь-разработчик должен найти предприятие, сертифицированное на выпуск данной класса МИ. В случае, если МИ является опытно-конструкторским образцом, которое не имеет отработанной конструкции и технологического процесса (стерилизации, упаковки и др.), то проводятся научно-исследовательские работы согласно требованиям ГОСТ 15.013—2016 [1] «Система разработки и постановки продукции на производство». Конечным результатам этих исследований должны быть количественные и качественные параметры безопасности МИ, являющиеся основой нормативно-технического документа на МИ (ТУ). Целесообразнее проводить исследования в ИЛЦ, а не в научных лабораториях. Положительные результаты исследований МИ будут учтены в последующих токсикологических испытаниях с целью регистрации. Это позволяет существенно сократить время и материальные затраты исследователя (разработчика) и ускорит переход к проведению клинических исследований. Если на МИ установлены все параметры и процессы его изготовления валидированы, то специалистами ИЛЦ разрабатывается программа токсикологических испытаний.

Алгоритм разработки программы и проведения токсикологических испытаний с целью государственной регистрации будет продемонстрирован на примере МИ поверхностного контакта со слизистыми оболочками.

Разработка программы заключается в выборе методов испытаний [2]. Набор методов зависит от назначения МИ и его категории (вида и длительности контакта с организмом), способа стерилизации, материала упаковки, находящегося в контакте с МИ. При составлении программы учитывают результаты ранее проведенных разработчиком исследований, информацию из технической и эксплуатационной документации производителя МИ, а также данные литературных источников по безопасности аналогичных МИ, включая информацию о клиническом применении. На основании разработанной программы специалисты ИЛЦ проводят испытания, оформляют протокол испытаний и заключение, по результатам которых делается вывод о соответствии/не соответствии МИ требованиям безопасного применения и возможности дальнейшего проведения клинических испытаний.

Однако, это только первый этап. Заметим также, что доклинические исследования с целью регистрации включают еще и испытаний МИ в ИЛЦ, на соответствие предъявляемым к ним техническим требованиям.

Список литературы:

1. ГОСТ 15.013—2016 «Система разработки и постановки продукции на производство».
2. Севастьянов В.И., Перова Н.В., Арзуманянц Е.В., Перова Н.М., Каминская Н.В., Довжик И.А. Оценка биологической безопасности медицинских изделий (аналитический обзор). Перспективные материалы. 2024. № 4. С. 17-30.

ПЛ-1

**ДИОКСИД УГЛЕРОДА – ПЕРСПЕКТИВНАЯ СРЕДА И ПРОМОТОР ПРОЦЕССОВ
ТОНКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

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

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической
химии им. Н.Д. Зелинского РАН*

119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 47.

e-mail: zlotin@ioc.ac.ru

В докладе рассматриваются стерео- и энантиоселективные реакции органических соединений, протекающие в среде жидкого или сверхкритического диоксида углерода в присутствии металлокомплексных и органокатализаторов. Обсуждаются перспективы применения сжиженного диоксида углерода, прозрачного в видимом и УФ диапазоне, в качестве растворителя в фотохимических реакциях, в том числе в фотоиндуцированных реакциях нитрования углеводородов и аэробного окисления спиртов и сульфидов. Сравнивается активность фоторедокс-катализаторов разных типов в этих реакциях. Значительное внимание уделено развивающемуся в последние годы направлению использования CO₂ в качестве медиатора и промотора химических реакций спиртов, аминов, соединений других типов. Роль CO₂ в этих реакциях состоит во введении в молекулы реагентов защитных групп, самопроизвольно отщепляющихся после выполнения своей функции, и в обратимом образовании активных интермедиатов, облегчающих протекание химической реакции.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда
(проект 23-73-00071).*

СКРИНИНГ ПОЛИМОРФИЗМА ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ

М. Г. Киселёв, Р.Д. Опарин, Д.В. Ивлёв, А.А. Дышин, И.А. Ходов

Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова, Академическая, 1, Иваново, Россия

mgk@isc-ras.ru

Технологии сверхкритических флюидов (СКФ) все чаще используются для синтеза и направленной модификации материалов и композитов. В фармацевтике, такие материалы широко применяются для повышения биодоступности лекарственных форм, контролируемого их высвобождения, получения многокомпонентных кристаллов и т.д. Одной из перспективных технологий СКФ для фармацевтики является формирование микронизированных частиц для их применения в ингаляторах. Основные преимущества СКФ технологий для получения суспензий для ингаляций заключаются в следующем:

- Получение микронизированных форм целевого вещества с возможностью контроля размера частиц полученных кристаллов в широком диапазоне параметров состояния.
- Высокая степень чистоты целевого продукта, получаемого с использованием как методов быстрого расширения сверхкритического раствора (RESS), так и основанного на эффекте антирастворителя (SAS).
- Контроль полиморфизма полученного целевого продукта путем изменения термодинамических параметров сверхкритического флюида, при которых осуществляется кристаллизация, и, как следствие, возможность получения образца с требуемой полиморфной чистотой.

Скрининг полиморфизма обычно является полностью эмпирической процедурой. В данном сообщении представлена новая методология скрининга конформационного полиморфизма, основанная на обнаруженной в работах авторов сообщения корреляции между распределением конформеров лекарственного соединения, растворенного в сверхкритическом растворителе и формирующимся при изучаемых параметрах состояния его полиморфом. Таким образом, изменение распределения конформеров в зависимости от параметров состояния позволяет проводить скрининг полиморфизма и, как следствие, предсказывать образование полиморфов в процессе микронизации. Для предсказания образования полиморфов была разработана методика, основанная на комбинации экспериментальных (ИК и ЯМР спектроскопия) и вычислительных (квантово-химические

расчеты, молекулярно-динамическое моделирование, теория функционала плотности) подходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-13-00257-П).

ПЛ-3

УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ КАК МОЩНЫЙ РЕГУЛЯТОР ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ПЕРСПЕКТИВНОЕ СРЕДСТВО ТЕРАПИИ ТЯЖКИХ ХРОНИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

К.В. Балакин

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

email: balakin.kv@mipt.ru

Терапия углекислым газом – это перспективная современная концепция в сфере терапии рака и многих других тяжелых хронических заболеваний, патогенез которых связан с хроническими гипоксическими состояниями. Например, длительная гипоксия тканей связана с хроническим воспалением, медленно заживающими ранами и переломами, микрососудистыми осложнениями диабета, ростом и метастазированием опухолей. Повышение уровня углекислого газа (CO_2) в тканях противодействует указанным патогенным процессам. В частности, CO_2 (а) активирует ангиогенез, не опосредованный гипоксия-индуцируемым фактором (HIF), (б) обладает противовоспалительным действием, (в) подавляет рост и метастазирование опухолей, (г) оказывает прочие полезные физиологические эффекты. Механизмы действия CO_2 укоренены в фундаментальные роли, которые он играет в жизнедеятельности клетки, ткани и организма в целом.

Регулирование уровня CO_2 может стать ключом к решению многих проблем здравоохранения. Возможен широкий ряд способов введения углекислого газа в организм. В абсолютном большинстве случаев эта терапия безопасна.

В последние годы на широком ряде доклинических моделей показаны мощные эффекты противоопухолевой терапии углекислым газом. Повышение уровня CO_2 в тканях приводит к дестабилизации и лизосомальной деградации проонкогенных факторов HIF-1 α и HIF-2 α , а также снижению их транскрипции. Тем самым CO_2 является ингибитором гликолиза и активатором окислительного фосфорилирования, т.е. потенциальным фактором метаболического переключения метаболизма клеток от злокачественного к нормальному! Начинают появляться первичные многообещающие клинические данные. Развитие этого направления обладает огромным потенциалом в борьбе с раком и другими тяжелыми хроническими патологиями.

1. R.J. Rivers, C.J. Meininger. The Tissue Response to Hypoxia: How Therapeutic Carbon Dioxide Moves the Response toward Homeostasis and Away from Instability. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24(6), 5181; <https://doi.org/10.3390/ijms24065181>.

КЛ-1

МОДЕЛИРОВАНИЕ И МАСШТАБИРОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Н.В. Меньшутина

РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

Создание и развитие производства продукции высокотехнологичных и наукоёмких отраслей экономики сегодня опирается на цифровизацию, что включает в себя моделирование, автоматизацию и обработку больших данных. Для трансфера разработок из лаборатории в промышленность необходимо создание достоверных моделей на разных уровнях: моделирование структуры и свойств материала; гидродинамики, тепло- и массопереноса в отдельном аппарате; расчет технологических схем, состоящих из нескольких аппаратов и промежуточного оборудования. Каждый уровень требует своего математического подхода и различных программных продуктов.

В настоящее время перспективными для описания структуры и свойств материала, протекания химических реакций являются подходы на основе молекулярной динамики и клеточных автоматов, QSAR подход. Для моделирования отдельных процессов, аппаратов и их масштабирования широко используются математические модели на основе механики сплошных (гетерогенных) сред, вычислительной гидродинамики, которые реализованы в соответствующих пакетах программ, таких как Ansys Fluent, COMSOL Multiphysics и др. Для расчета технологических схем широко используется автоматизированное проектирование и такие системы как CHEMCAD, AutoCAD, КОМПАС-3D, UniSim.

В рамках проведенных исследований на кафедре химического и фармацевтического инжиниринга РХТУ им. Д.И. Менделеева были разработаны клеточно-автоматные модели аэрогелей и процессов, происходящих в них; модели аппаратов для проведения различных сверхкритических флюидных процессов: сушки, экстракции, адсорбции, микронизации и других; а также рассчитан ряд технологических схем по производству аэрогелей, экстракции их растительного сырья. Разработанные модели апробированы для масштабирования и трансфера технологий.

Работа выполнена в рамках Соглашения № 23-13-00368 от 15.05.2023 между РХТУ им. Д.И. Менделеева и Российским научным фондом.

**МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ МЕЖДУ МЕФЕНАМОВОЙ КИСЛОТОЙ И CO_2 В ФАЗЕ
ЕЕ НАСЫЩЕННОГО РАСТВОРА В scCO_2 , А ТАКЖЕ В ПОРАХ АЭРОГЕЛЯ НА
ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Опарин Р.Д., Крестьянинов М.А., Ивлев Д.В., Дышин А.А., Кузьмиков М.С., Киселев М.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии

растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

r.d.oparin@yandex.ru

Изучены механизмы протекания химической реакции между диоксидом углерода и мефенамовой кислотой как в ее насыщенном растворе в сверхкритическом диоксиде углерода, так и в условиях ограниченной геометрии пор аэрогеля. В рамках данного исследования были использованы как расчетные методы — квантово-химические расчеты МД моделирование, так ИК спектроскопия. Это позволило провести комплексный анализ фазы сверхкритического диоксида углерода, находящейся как в контакте с мефенамовой кислотой, так и в контакте с аэрогелем импрегнированным мефенамовой кислотой.

Исследование реакции в фазе насыщенного раствора проводилось в условиях изохорного нагрева в интервале температур 80–210°C вдоль изохоры, соответствующей плотности диоксида углерода равной 1.1 ее критического значения. Исследования фазы диоксида углерода, находящейся в контакте с импрегнированным аэрогелем проводились также в условиях нагрева в интервале температур 100–140°C вдоль той же изохоры.

Было установлено, что реакция между диоксидом углерода и мефенамовой кислотой в ее насыщенном растворе в scCO_2 начинает протекать при температуре 190°C, при которой происходит полная конверсия конформационного многообразия мефенамовой кислоты. При этом было показано, что основным путем протекания реакции является путь, при котором молекула диоксида углерода атакует карбонильный кислород карбоксильной группы. В результате такой реакции образуется продукт, распределение конформеров которого определяется двумя доминирующими конформерами. Основное различие между ними определяется присутствием сильной внутримолекулярной водородной связи с участием протона гостевой группы О–Н и нативным карбонильным кислородом у одного из них и отсутствием такой связи у второго.

Анализ фазы scCO_2 , находящейся в контакте с НКЦ аэрогелем импрегнированным мефенамовой кислотой, также показал наличие продуктов реакции между мефенамовой кислотой и диоксидом углерода. Однако в отличие от насыщенного раствора, в данном случае реакция протекает не по карбоксильной группе, а по амино-группе. При этом факт

протекания реакции замечен уже при температуре 100°C. В результате такой реакции образуется продукт, распределение конформеров которого также определяется двумя доминирующими конформерами. Основное различие между ними заключается в пространственной ориентации фрагмента О-Н гостевой карбоксильной группы. Объяснение данного механизма протекания химической реакции было основано на результатах молекулярно-динамического моделирования.

Так, согласно расчетам, в рамках МД моделирования было установлено, что молекула мефенамовой кислоты адсорбируется на поверхности пор аэрогеля с образованием термически стабильных водородных связей со стенками пор с участием протона карбоксильной группы и карбонильного кислорода. Это в значительной степени затрудняет атаку молекулы диоксида углерода на карбоксильную группу. Напротив, водородная связь со стенками пор аэрогеля с участием протона амино-группы с ростом температуры разрывается. При этом, в отличие от насыщенного раствора, геометрия молекулы мефенамовой кислоты, адсорбированной на поверхности пор аэрогеля, изменяется так, что амино-группа становится наиболее удобной для атаки молекулы диоксида углерода.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00257-П). Эксперимент по ИК-спектроскопии выполнен на комплексной установке спектроскопических исследований молекулярно-флюидных систем (<http://www.skrf.ru/usu/503933/>) Института химии растворов им Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН) (Россия).

**СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ ИЗОХОРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЧИСТЫХ
ВЕЩЕСТВ И АСИМПТОТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛИНИИ ВИДОМА.
УРАВНЕНИЕ ЭРЕНФЕСТА ДЛЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ВТОРОГО РОДА**

^{1,2}Абдулагатов И.М., ³Батырова Р.Г., ³Бадавов Н.А., ³Расулов С.М., ⁴Хабриев И.Ш.,

⁴Хайрутдинов В.Ф

¹Дагестанский Государственный Университет, Махачкала, Дагестан, Россия

²Институт Проблем Геотермии и Возобновляемой Энергии ОИВТ РАН, Махачкала, Дагестан, Россия

³Институт Физики ДФИЦ РАН, Махачкала, Дагестан, Российская Федерация

⁴ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия

E-mail: ilmutdina@gmail.com

Приводятся результаты экспериментальных и теоретических исследований поведения линий максимумов и минимумов изохорной теплоемкости сверхкритических флюидов. Исследовано асимптотическое поведения линий Видома вблизи критической точки в T - ρ и P - T проекциях. В работе подробно обсуждается роль изохорной теплоемкости чистых веществ, как ключевого термодинамического свойства, для исследования сверхкритических фазовых переходов от «жидко-подобного» к «газо-подобному» состоянию. На основе уравнения Эренфеста для фазовых переходов второго рода, получено уравнение, описывающее фазовый переход сверхкритических флюидов (линии Видома)

$$\frac{dP_w}{dT} = \frac{C_{PL-like} - C_{PG-like}}{VT(\beta_{L-like} - \beta_{G-like})}, \quad (1)$$

где $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$ коэффициент теплового расширения; $C_{PL-like}$ -теплоемкость на линии Видома со стороны «жидко-подобной» фазы; $C_{PG-like}$ - теплоемкость «газо - подобной» фазы. Соотношение (1) было использовано для определение наклона линии Видома на основе экспериментальных C_p данных сверхкритического CO_2 . Используя асимптотические скейлинговые соотношения (степенные законы), определены асимптотическое поведение наклона линии Видома, $(dP_w/dT) \approx (T-T_c)^{1-\alpha}$. Согласно теории заверщенного скейлинга асимптотическое поведение линии Видома вблизи критической точки определяется уравнением (Belyakov and Kulikov, J. Supercritical Fluids, 2024)

$$\Delta P_{widom} = D_0 t + D_1 t^{2-\alpha} + D_2 t^2, \quad (2)$$

где значения параметров $D_0 = 2.10$, $D_1 = 4.6584$; $D_2 = -5.7391$ были определены по экспериментальным данным линии максимума изохорной теплоемкости для CO_2 . Уравнение давления насыщенных паров и критическая изохора (P - T) CO_2 имеет такой же вид, что и уравнение (2), но с другими значениями коэффициентов. Асимптотическое поведение линии Видома вблизи критической точки, предсказываемое соотношением (1), хорошо согласуется с предсказанием теории заверщенного скейлинга (Belyakov and Kulikov, J. Supercritical Fluids, 2024). Полученное из уравнения (1), наклон линии Видома, хорошо согласуется с предсказанием теории заверщенного скейлинга (уравнением 2).

В данной работе мы экспериментально обнаружили смещение линии максимумов изохорной теплоемкости в T - ρ плоскости (в асимптотической окрестности критической точки), в сторону малых плотностей (до $0.92 \rho_c$), затем монотонно увеличивается в сторону высоких температур и при температуре $1.2 T_c$ достигает критической изохоры, т.е., линия Видома для C_v проходит через температурный минимум при $T_m = 1.04 T_c$. Такой характер поведения линий максимумов изохорной теплоемкости характерно для всех чистых веществ.

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00 (Сверхкритические флюидные технологии в переработке полимеров, FZSG-2023-0007).

**СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ФЛЮИДНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОПОРИСТЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР: ФИЗИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ,
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОГРАНИЧЕНИЯ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ**

Д.А. Зимняков

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

zimnykov@mail.ru

Вспенивание полимеров, предварительно пластифицированных в атмосфере сверхкритических флюидных (СКФ) агентов, в процессе сброса давления в рабочей зоне сверхкритического реактора является одним из возможных подходов к синтезу высокопористых функциональных материалов для различных приложений, включая регенеративную медицину и тканевую инженерию. Структурные характеристики синтезируемых пористых матриц (средний размер и дисперсия распределения пор по размерам, объемная доля пор в матрице, степень связности пор и др.) существенным образом зависят как от физико-химических свойств используемой системы «полимер/СКФ агент», так и от применяемых технологических параметров (давления и температуры на стадии пластификации, предшествующей вспениванию; динамики сброса давления на стадии вспенивания). Процесс формирования пористых матриц включает следующие основные стадии: стадию нуклеации – образование зародышей пор при переходе системы «полимер/СКФ агент» через бинадаль при убывании давления, стадию интенсивного расширения полимерной пены, на феноменологическом уровне описываемую уравнением Росса [1], и стадию стабилизации структуры синтезируемой высокопористой матрицы при снижении давления агента в реакторе до значений, близких к атмосферному.

В работе на примере вспенивания полилактида в атмосфере сверхкритического диоксида углерода рассмотрены основные физические механизмы, контролирующие процессы образования зародышей пор и интенсивного расширения формируемой полимерной пены и тем самым определяющие структурные свойства синтезируемых пористых матриц. Для стадии нуклеации негативными факторами, ухудшающими структурные свойства синтезируемых матриц, являются доминирование гетерогенной нуклеации над гомогенной и переход системы «полимер/СКФ агент» через спинодаль в процессе сброса давления. С другой стороны, если в процессе сброса давления траектория системы в координатах «давление – массовая доля СКФ агента в полимере» проходит вблизи бинадальной линии системы, то эффективность зародышеобразования на стадии

нуклеации низка [2]. В связи с этим существует достаточно ограниченный интервал значений начального давления и температуры при пластификации и скорости сброса давления, обеспечивающих наиболее рациональные условия формирования ансамблей зародышей пор.

На стадии интенсивного расширения полимерной пены негативное влияние может оказать эффект перехода от расширения к коллапсу пены, обусловленный возрастанием коэффициента поверхностного натяжения границ раздела «полимер/вспенивающий агент» по мере диффузии агента из объема полимера при сбросе давления. В результате анализа уравнения Росса для расширяющейся полимерной пены получен критерий перехода от расширения к коллапсу пены, позволяющий определить рациональные режимы сброса давления при синтезе высокопористых полимерных матриц [3].

Для мониторинга структурного состояния эволюционирующей пены в процессе сброса давления может быть применен метод многократного динамического рассеяния лазерного излучения на межфазных границах в объеме расширяющейся пены. В данной работе динамическое рассеяние лазерного излучения в объеме пены анализируется с использованием технологии синтеза пространственно-временных спекл-текстур, отображающих изменения в динамике флуктуаций рассеянного излучения по мере расширения пены [4]. Разработана феноменологическая модель, устанавливающая взаимосвязь между средним временем жизни динамических спеклов в поле рассеянного излучения и макроскопическими параметрами процесса расширения полимерной пены (текущим значением ее объема и первой производной от объема по времени). Применение этого подхода позволило установить существенный вклад эффекта образования новых зародышей в стенках расширяющихся пор при быстром (квази-адиабатическом) сбросе давления в отличие от медленного (квази-изотермического) сброса.

1. S. Ross. Bubbles and foams – new general law. *Ind. Eng. Chem.*, V. 61, p. 48–71 (1969).
2. Д.А. Зимняков и др. Конкуренция процессов разделения фаз при квази-изотермическом вспенивании полилактида в атмосфере диоксида углерода. *Сверхкритические флюиды: теория и практика*, Т. 15(2), с. 27-41 (2020).
3. D. Zimnyakov et al. Extreme foaming modes for SCF-plasticized polylactides: quasi-adiabatic and quasi-isothermal foam expansion. *Polymers*, V. 12(5), Ar. 1055 (2020).
4. D. Zimnyakov et al. Speckle-based sensing of microscopic dynamics in expanding polymer foams: application of the stacked speckle history technique. *Sensors*, V. 21(20), Ar. 6701 (2021).

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ CO₂ КАК СРЕДА ДЛЯ СИНТЕЗА ФТОРПОЛИМЕРОВ

А.Ю. Алентьев, Н.А. Белов, С.М. Матсон

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Использование сверхкритического CO₂ (ск-CO₂) в качестве реакционной среды для синтеза фторполимеров, и, в частности, на основе фторолефинов, является перспективной альтернативой традиционным способам синтеза благодаря отсутствию токсичности и воспламеняемости CO₂, а также высокой чистоте получаемого продукта. Кроме того, привлекательность ск-CO₂ для синтеза фторполимеров обусловлена инертностью CO₂ к реакциям передачи цепи, низкой вязкостью реакционной среды, что облегчает протекание реакций, контролируемых диффузией; эффективностью в качестве осаждающей реакционной среды для частично-кристаллических фторсодержащих полимеров и его высокой растворяющей способностью для аморфных перфторированных полимеров.

В докладе будет приведен обзор конкретных примеров синтеза полимеров и сополимеров на основе фторолефинов в среде ск-CO₂, опубликованных в открытой литературе. Показано, что ск-CO₂ является эффективным экологически безопасным растворителем для синтеза полимеров и сополимеров на основе тетрафторэтилена (ТФЭ). Содержание концевых кислотных групп в синтезированных в ск-CO₂ полимерах на порядок ниже по сравнению с полимерами, полученными в водных или органических средах, что позволило получить полимеры с очень высокой молекулярной массой. Одним из важных примеров является синтез в ск-CO₂ аморфного Teflon AF (сополимер ТФЭ с перфтордиоксолом), который наряду с высокой термической и химической стабильностью обладает высокой газопроницаемостью, самыми низкими значениями диэлектрической проницаемости и показателями преломления среди известных полимеров. Использование ск-CO₂ позволило варьировать в широких пределах молекулярную массу и состав аморфных сополимеров Teflon AF, их температуру стеклования и растворимость в перфторированных растворителях, что необходимо для практического применения этих материалов в оптике, микроэлектронике и мембранной технологии.

В России ранее не проводилось исследований по синтезу аморфных фторопластов в ск-CO₂. Исследования синтеза аморфных фторопластов с использованием новых сверхкритических технологий позволят разработать новые отечественные технологии получения важнейших материалов для различных промышленных областей, в частности, для микроэлектроники, оптики и мембранной технологии. В лаборатории Мембранного материаловедения ИНХС РАН в настоящее время ведется подготовка к исследованиям по синтезу аморфных фторопластов с использованием сверхкритических технологий.

СИНТЕЗ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ

Голубева Е.Н.¹, Попова А.А.^{1,2}, Черникова Е.В.¹

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

² Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова,
Институт регенеративной медицины, Москва, 119991, Москва, ул. Трубецкая, д. 8,

legol@mail.ru

Термочувствительные полимеры являются уникальным классом высокомолекулярных соединений, способных резко менять свои свойства, прежде всего растворимость или гидрофильность, при изменении температуры. Эта особенность позволяет использовать термочувствительные полимеры в медицинских целях, прежде всего, как средства доставки лекарств, материалы для временных протезов, в тканевой инженерии. Среди них наиболее известен поли-N-изопропилакриламид (ПНИПАМ), характеризующийся нижней критической температурой растворения (НКТР), близкой к физиологическим параметрам (32⁰С) и неплохой биосовместимостью. Вместе с тем этот полимер не свободен от недостатков, таких как небольшая емкость загрузки лекарств и быстрое, практически мгновенное их высвобождение, низкая механическая прочность и медленная биodeградация. Кроме того, многие задачи требуют регулирования НКТР, а также отклика на другие факторы, такие, например, как pH и воздействие света. Это достигается путем синтеза сополимеров N-изопропилакриламида (НИПАМ) с другими компонентами. В большинстве случаев этот процесс осуществляется в рамках радикально-цепной полимеризации в органических растворителях.

Биомедицинские применения предъявляют высокие требования к чистоте материала, который может быть загрязнен остатками растворителя, катализатора, инициатора и других добавок, а также мономера или олигомеров. В связи с этим актуальным является выбор экологичного способа получения полимеров с использованием «зеленых» растворителей. В качестве такого растворителя может быть использован сверхкритический диоксид углерода (скСО₂).

В лекции будут рассмотрены закономерности полимеризации акриламидов в среде скСО₂ при разных параметрах состояния с использованием литературных данных и новейших результатов наших исследований. Обнаружено, что в результате свободно-радикальной полимеризации может быть получен ПНИПАМ с молекулярной массой

порядка 10^6 Да. В случае осуществления полимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ) удастся получить полимеры с узким молекулярно-массовым распределением ($D \sim 1.3$). При определенных условиях в одном реакторе могут протекать одновременно классическая свободно-радикальная и контролируемая полимеризация. В лекции будет представлен также анализ кинетики и механизма ОПЦ полимеризации НИПАМ в $scCO_2$. Получаемые таким образом полимеры являются биосовместимыми даже без дополнительной очистки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 24-23-00196) с использованием оборудования, приобретенного по Программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

УД-1

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА НА СТРУКТУРУ И АКТИВНОСТЬ В
ФОТОГЕНЕРАЦИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА АЛЬГИНАТНЫХ
АЭРОГЕЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТИЛЕНОВЫЙ СИНИЙ**

Соловьева А.Б.¹, Копылов А.С.^{1,2}, Черкасова А.В.¹, Шершнева И.В.¹, Бекешев В.Г.¹,
Тимашев П.С.^{1,3}

*1 - Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.Семенова
Российской академии наук, Москва, Россия*

*2 - Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
Российский технологический университет, Москва, Россия*

*3 - Институт регенеративной медицины, Первый Московский государственный
медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, Россия*

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

ann.solovieva@gmail.com

На основе аэрогелей (АГ) альгината кальция (АСа) и альгиновой кислоты (АК) разработаны фотосенсибилизирующие (ФС) системы для фотодинамической терапии (ФДТ) труднозаживающих ран, содержащие в качестве ФС краситель метиленовый синий (МС). Благодаря высокой биосовместимости, биodeградируемости и слабой антигенности АЭГ используют в медицине в качестве носителей лекарственных препаратов, в тканевой инженерии – в качестве матриц для роста и дифференцировки клеток, а также при получении ранозаживляющих покрытий.

Проблема лечения гнойных ран остается актуальной, несмотря на все многообразие методов лечения, применяемых в гнойной хирургии поскольку лечение раневой инфекции с помощью антибиотиков себя не оправдало. Альтернативой антибиотикотерапии при лечении ран может стать фотодинамическая терапия (ФДТ), ранее разработанная для лечения злокачественных опухолей. Для осуществления ФДТ необходимо три участника – фотосенсибилизатор (ФС), вещество, повышающее чувствительность тканей к свету и селективно накапливающееся в раковых клетках (и как было показано позднее, в клетках патогенных микроорганизмов), кислород и свет с длиной волны, совпадающей с полосой поглощения ФС. ФС может передавать энергию возбуждения молекулярному кислороду с образованием активных форм кислорода, прежде всего, синглетного $^1\text{O}_2$. Для повышения эффективности ФДТ при воздействии на раны в последние годы одновременно

используют биологически активные молекулы, в том числе полисахариды, традиционно используемые в качестве компонентов ранозаживляющих средств или в виде раневых покрытий. Среди природных полисахаридов одним из наиболее изученных и перспективных при использовании в качестве покрытий для ран является альгинат натрия (АН). Обычно полисахаридные покрытия, образующие гели на поверхности ран и содержащие противомикробные препараты, должны регулировать влажность раны. Но при этом, как было ранее показано, подобные гелевые покрытия не обладают газопроницаемостью, что приводит к ухудшению вентиляции раны. Использование аэрогелей способно решить данную проблему.

В данной работе получены полисахаридные однокомпонентные и гибридные аэрогели на основе АСа и АК, содержащие в качестве второго компонента (2,5%-40%) ПВП.

Аэрогели получали методом сверхкритической сушки (6 часов, 130 бар, 50°C) в среде диоксида углерода (ск- CO_2) алкогелей АСа и АК, содержащих МС, полученных, в свою очередь из соответствующих гидрогелей. Показано, что удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ и общий объем пор (V_t) аэрогелей на основе АСа существенно превышает $S_{\text{уд}}$ и V_t АГ/АК, а $S_{\text{уд}}$ и V_t гибридных аэрогелей (полисахарид-ПВП) существенно выше соответствующих параметров однокомпонентных альгинатных АГ. При этом структура поверхности АГ/АСа состоит из плотноупакованных ламелярных образований, в отличие от малоупорядоченной, мелкозернистой структуры поверхности АГ/АК. Исследована кинетика диффузии введенного в аэрогели красителя (путем вымачивания пленки гидрогеля в водном растворе МС) в фосфатный буферный раствор (рН 7,2), моделирующий клеточную среду. Показано, что скорость диффузии МС зависит от типа аэрогеля (АК, АСа) и присутствия ПВП и практически не зависит от содержания красителя в аэрогелях. Наибольшая скорость диффузии красителя наблюдалась для гибридного АГ/АСа/ПВП/МС с содержанием ПВП ~2,5%масс. Оказалось также, что активность МС, введенного в пленки альгинатных аэрогелей, в фотогенерации $^1\text{O}_2$, зависит от природы аэрогеля, его надмолекулярной структуры и пористости. Наименьшая активность наблюдалась у МС, введенного в АГ/АК. В целом, ряд активности МС, введенного в аэрогели разной структуры выглядит следующим образом: АГ/АСа/ПВП/МС >> АГ/АСа/МС > АГ/АК/ПВПМС > АГ/АК/МС. Таким образом, использование в качестве матрицы гибридных аэрогелей существенно повышает активность МС в фотогенерации $^1\text{O}_2$. Очевидно, это связано как с большей пористостью гибридных АГ, так и с частичной локализацией МС в макромолекулах ПВП при введении красителя в гибридный АГ. Кроме того, использование содержащих МС гибридных

аэрогелей на основе альгинатных матриц и ПВП позволяет получать ФС-системы с более развитой поверхностью и большим содержанием как мезо-, так и микропор.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант 24-43-00084).

ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ И СЖИЖЕННЫХ ГАЗОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Жарков М.Н.,^a Кучуров И.В.,^a Махов М.Д.,^a Иванова Е.А.,^a Муравьев Н.В.,^b

Пивкина А.Н.,^b Злотин С.Г.^a

^a *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук*

^b *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук*

E-mail: m.n.zharkov@ioc.ac.ru

Использование сверхкритических флюидов и сжиженных газов в качестве альтернативных реакционных сред в синтезе высокоэнергетических соединений и материалов (ВЭМ) позволяет сократить количество отходов, повысить безопасность процессов и получать высокотехнологичные продукты, не доступные для получения классическими методами. В докладе обобщены результаты комплексных исследований ИОХ РАН и ФИЦ ХФ РАН, направленных на разработку способов получения ВЭМ и их компонентов с использованием доступных и безопасных соединений – диоксида углерода и 1,1,1,2-тетрафторэтана (ТФЭ) в жидком и сверхкритическом состоянии.

Получение базовых компонентов ВЭМ неразрывно связано с реакциями нитрования. Мы применили нитрующие смеси на основе оксида азота (V), растворенного в ж-СО₂, ск-СО₂ или ТФЭ для более эффективного нитрования аминов, амидов, одно- и полиатомных спиртов, включая целлюлозу и циклодекстрины. При этом использование ТФЭ позволило вводить продукты нитрования в последующие *in situ* реакции с нуклеофилами, что открыло простой и безопасный путь к ранее принципиально недоступным для получения в ж- и ск-СО₂ компонентам ВЭМ.

Указанные среды позволяют модифицировать энергоемкие соединения и получать тонкие композиты на их основе со специальными свойствами. Так, нами был разработан уникальный способ получения микрочастиц энергоемкого нитрамина CL-20 заданной кристаллической модификации (ε-CL-20) в среде ТФЭ. Метод подходит для работы как с миллиграммовыми, так и граммовыми нагрузками и обладает потенциалом к масштабированию.

Использование ск-СО₂ в качестве антирастворителя позволило получить базовый компонент порохов, лаков и других материалов – нитроцеллюлозу в наноразмерной форме, а также в виде композитов с катализаторами горения, имеющих повышенные значения скорости горения.

Эта же среда была успешно использована для получения малочувствительных и удобных в обращении композитов нитрамина НМХ с промышленными полимерами: полиакрилатами, полиуретанами, биоразлагаемыми и термопластичными полимеры.

Применение ск-СО₂ позволило депонировать НМХ на поверхность нанопористых микрочастиц TiO₂ или титанатного аэрогеля, полученного также в среде ск-СО₂. Такие композиты обладают лучшими эксплуатационными свойствами, чем механические смеси компонентов и не могут быть получены с использованием традиционных органических растворителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-73-00071)

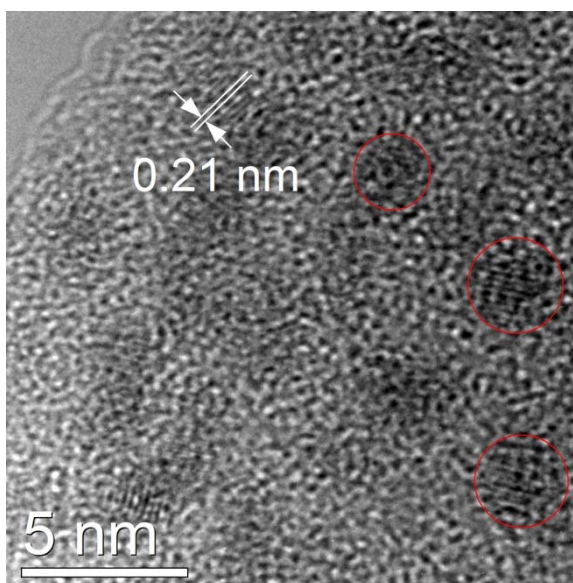
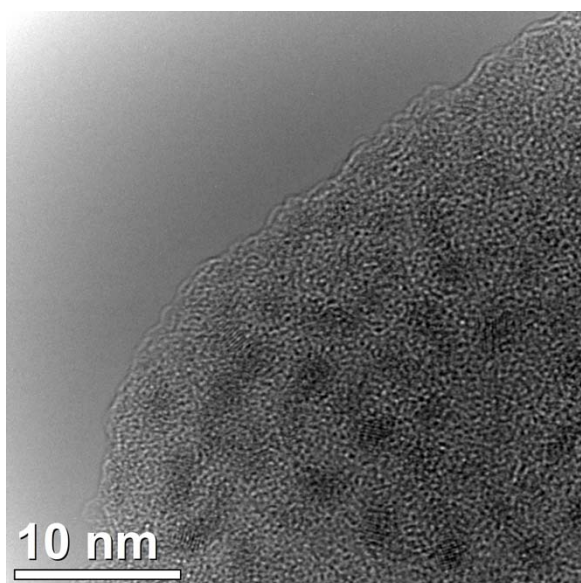
ИММОБИЛИЗАЦИЯ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ В МАТРИЦЕ SiO_2 -АЭРОГЕЛЕЙ - ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ

Лермонтов С.А., Гожилова И.О.

Институт физиологически активных веществ Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ИФВ РАН).

Детонационные нанодиазы (ДНА) коммерчески доступны и обычно существуют в виде агломерированных частиц. Дисперсии ДНА в безводных растворителях также обычно существуют в виде агломерированных частиц. Разработанный метод получения стабильного гидрозоля частиц ДНА размером 4-5 нм [1] открыл новые пути для применения ДНА в нанотехнологиях.

Мы впервые получили гомогенный композиционный материал, состоящий из ДНА размером 4-5 нм в прозрачных аэрогелях (АГ) кремнезема (SiO_2) путем гелеобразования дисперсии ДНА с тетраалкоксисиланами с последующей сверхкритической сушкой (СКС) в CO_2 или низших спиртах. Гомогенные суспензии были приготовлены с 0,1 - 6% масс. загрузкой ДНА. Изображения, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, показали, что частицы ДНА не агломерированы. Спектры потерь энергии электронов подтвердили наличие sp^2 - и sp^3 -углеродов в нанодиазах, межплоскостное 111 расстояние в решетке алмаза оказалось равным 0,21 нм. Композиты ДНА–АГ– SiO_2 являются высокопористыми и прозрачными, что делает их перспективными, например, для оптических применений. Полученные материалы были охарактеризованы различными физико-химическими методами.



[1] A.E. Aleksenskiy, E.D. Eydelman, and A.Y. Vul', Nanosci. Nanotechnol. Lett., **2012**, 4, 165-179.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института физиологически активных веществ Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ИФАВ РАН, тема FFSG-2024-0019).

ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ И ТРАНСФОРМАЦИИ КОЛЛОИДОВ ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ

Гарматина А.А., Епифанов Е.О., Ашарчук Н.М., Мишаков Г.В., Семенов Т.А.,

Минаев Н.В., Мареев Е.И.

*Курчатовский Комплекс Кристаллография и Фотоника, НИЦ «Курчатовский
Институт», Москва, Россия*

E-mail: alga009@mail.ru

Наночастицы золота используются для широкого круга задач, таких как катализ, микроэлектроника и др. [1]. Лазерная абляция золотых мишеней в среде сверхкритического (СК) CO_2 один из популярных “чистых” методов генерации наночастиц без использования растворителей. Целью данной работы являлось исследование динамики лазерной абляции золота в среде сверхкритического углерода.

Абляция золотой пластины проводилась с помощью излучения наносекундного лазера Tech-1053 (Лазер-экспорт, Россия): ($\Delta t = 4$ нс, $\lambda = 1053$ нм, f до 1 кГц, $E = 0.7$ мДж). Зондирующее широкополосное излучение (“суперконтинуум”) генерировалось в процессе спектрального уширения фемтосекундных импульсов в кристалле сапфира. Фемтосекундные импульсы излучались лазерной системой ТЕТА-20 ($\Delta t = 250$ фс, $\lambda = 1030$ нм, f до 10 кГц, $W = 10$ Вт). Динамика процесса абляции исследовалась задержки между аблирующим и зондирующим импульсами с измерением спектра экстинкции. Спектры экстинкции записывались с помощью оптоволоконного спектрометра USB2000 (Ocean Optics).

Нами было показано, что формирование наночастиц золота в сверхкритическом CO_2 длится более 1000 мкс. При этом вне зависимости от фазового состояния высокая плотность $\text{CO}_2 \approx 800$ кг/м³, приводит к образованию лазерно- индуцированных флуктуаций среды. Для условий в окрестности области Видома ($P = 8,5$ МПа, $T = 310$ К), из-за относительно низкой плотности CO_2 флюида (≈ 500 кг/м³) наночастицы со средним диаметром ≈ 160 нм беспрепятственно покидают область взаимодействия, о чем свидетельствует экспоненциальный рост интегральной экстинкции при временах 100-1000 мкс [2]. Формирование флуктуаций среды на временах до 16 пс после лазерного воздействия описывалось с помощью моделирования молекулярной динамики и двухтемпературной модели [3]. Моделирование показывает, что с ростом плотности диоксида углерода уменьшается размер абляционного кратера, а также уменьшается размер наночастиц, генерируемых при лазерной абляции. Это вызвано большей

концентрацией энергии лазерного импульса в области лазерного воздействия, а также уменьшением эффективности выноса массы за счет большей концентрации диоксида углерода.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №23-79-10188.

Литература

1. V.J. Mohanraj, Y. Chen, Nanoparticles - A review, Trop. J. Pharm. Res. 5 (2007).
2. Епифанов Е.О. и др., СКФ-ТП, Том 19, № 4 (2024).
3. Е.И. Мареев и др., СКФ-ТП, Том 19, № 4, (2024).

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АЭРОГЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КЛЕТОЧНО-АВТОМАТНОГО ПОДХОДА

Лебедев И.В., Саленко Е.Ю., Анащенко Е.В., Меньшутина Н.В.

Кафедра химического и фармацевтического инжиниринга Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева

lebedev.i.v@muctr.ru

В настоящее время наноструктурированные материалы – аэрогели с гетерогенной пористой структурой активно используются в качестве функциональных и композиционных материалов. Ключевым этапом получения аэрогелей является проведение процесса сверхкритической сушки, что позволяет получить материал с открытой сетью мезопор, высокой пористостью и удельной площадью поверхности. Эти свойства позволяют использовать аэрогели для широкого круга задач, в том числе для решения задач медицины (например, создания биоимплантов, клеточных матриксов и искусственных печени и почек) и фармацевтики (заданная форма и пролонгированное высвобождения активного вещества).

Моделирование структур и свойств аэрогелей при разработке новых материалов с заданными свойствами позволит сократить время разработки этих материалов и установить зависимость между их структурой и целевыми свойствами. Особенностью структур аэрогелей является наличие сети открытых мезопор, то есть пор, с диаметром от 2 до 50 нм. Они оказывают влияние на ключевые свойства аэрогеля. Поэтому для учета структурных особенностей перспективным является использование клеточно-автоматных (КА) моделей на мезоуровне. КА подход является гибким инструментом с понятными алгоритмами, поддающимися распараллеливанию, что резко сокращает время счета на мезоуровне.

Клеточно-автоматные модели цифрового представления пористых тел на мезоуровне рассматривают участки структуры в десятки и сотни нанометров и позволяют учитывать неоднородность структуры аэрогелей, состоящей из твердого каркаса и сети пор, заполненных воздухом. К моделям, позволяющим осуществлять цифровое представление пористых тел на мезоуровне относятся модели, реализующие методы агрегации. Элементарными единицами моделирования в методах агрегации являются условные частицы материала (например, глобулы), из которых состоит каркас аэрогеля.

Для моделирования структур аэрогелей, состоящих из глобул, наиболее широкое распространение получили модели агрегации «кластер-кластер». Принцип работы

моделей класса «кластер-кластер» состоит в следующем: на поле размещается заданное количество подвижных частиц (глобул), определяемое пористостью структуры. Частицы начинают хаотичное движение, агрегируя в единый кластер при столкновении. Кластеры, состоящие из нескольких частиц, продолжают движение. Процесс осуществляется до тех пор, пока все частицы не объединятся в единый кластер. Данные модели легко модифицируются, позволяя гибко менять конечную структуру путем введения дополнительных параметров таких, как размер глобул, вероятность агрегации, принцип движения частиц.

Для описания волокнистых пористых структур возможно использовать модель, основанную на расчете кривых Безье. Принцип работы модели на основе кривых Безье состоит в следующем: на поле моделирования строится кривая Безье, после чего на тех участках, через которые проходит кривая, строится волокно. Кривые Безье строятся до тех пор, пока цифровая структура не достигнет заданной пористости.

Были разработаны клеточно-автоматные модели, реализующие методы «кластер-кластер» и метод генерации на основе кривых Безье для цифрового представления пористых структур аэрогелей различной природы. Полученные цифровые структуры соответствуют структуре реальных образцов аэрогелей и могут быть использованы в дальнейшем для расчета свойств полученного материала: механические свойства материала, а также фармакокинетические процессы, рост клеток, диффузию, гидродинамику, растворение и высвобождение активного вещества в пористой структуре.

Разработанные модели позволяют осуществлять точное прогнозирование свойств материалов по их структуре и осуществлять цифровое проектирование материалов с заданными характеристиками. Это позволит существенно сократить время и затраты на проведение натурных экспериментов при разработке новых функциональных материалов, полученных с использованием сверхкритических процессов.

Работа выполнена в рамках Соглашения № 23-13-00368 от 15.05.2023 между РХТУ им. Д.И. Менделеева и Российским научным фондом

Источники

1. Lebedev I., Uvarova A., Menshutina N. Information-Analytical Software for Developing Digital Models of Porous Structures' Materials Using a Cellular Automata Approach //Technologies. – 2023. – Т. 12. – №. 1. – С. 1.
2. Lebedev I. et al. Active Pharmaceutical Ingredients Transportation and Release from Aerogel Particles Processes Modeling //Computation. – 2022. – Т. 10. – №. 8. – С. 139.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ

Е.Е. Шевелева, В.Г. Пименов, А.М. Сахаров

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук*

119991 Москва, Ленинский пр., 47

sheveleva@ioc.ac.ru

Аэрогели – современные и чрезвычайно востребованные пористые материалы. В работе обобщен многолетний опыт по получению органических полимерных аэрогелей методом золь-гель технологии. Удаление растворителя из сформированного в растворе геля проводили преимущественно с помощью сверхкритической (СК) сушки с использованием углекислоты. В работе представлена и описана принципиальная схема установки для СК сушки, выполненная из доступных узлов и деталей¹ (Рис.1).

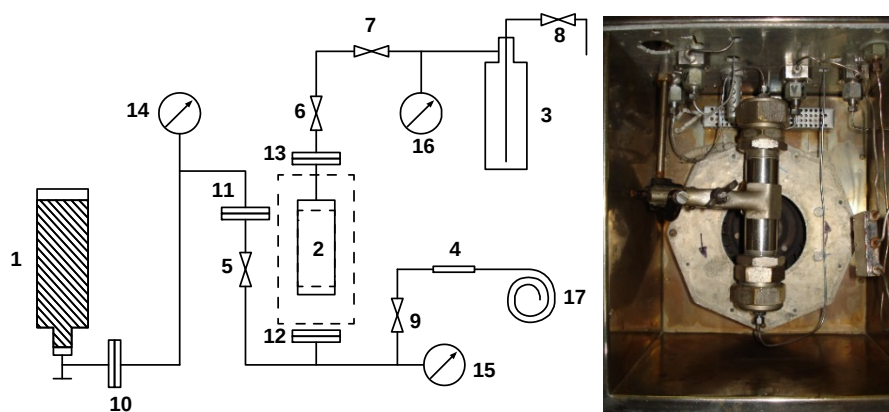


Рисунок 1. Фото и схема лабораторной установки для СК сушки. (1-пятилитровый баллон; 2- ячейка высокого давления; 3 -мерник-сборник; 4 – соединительная муфта; 7-9 краны; 10-13 –фильтры; 14-16 манометры; 17 – рестриктор).

При конструировании оборудования особое внимание было уделено обеспечению тщательного обезвоживания углекислоты и возможности СК сушки миниатюрных изделий (лазерных мишеней) и образцов пен сложной формы.

Практическая задача заключалась в получении аэрогелей низкой и сверхнизкой плотности (менее 100 мг/см^3 и вплоть до 100 мг/см^3)^{2,3}. В работе в качестве прекурсоров использованы как гели, сформированные в процессе химической реакции (гели первого типа, химические гели), так и гели, полученные из растворов готовых полимеров (гели второго типа, физические гели). Гели первого типа приготовлены в ходе синтеза дианоформальдегидных или резорцинформальдегидных полимеров, гели второго типа

получены при использовании растворов полистирола, триацетата целлюлозы, дейтерополиэтилена, поливинилиденфторида.

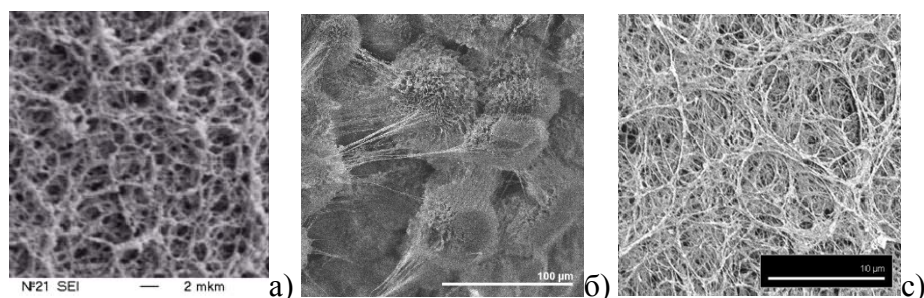


Рисунок 2. Фото образцов аэрогелей: а) дианоформальдегидный $\rho=15 \text{ мг/см}^3$; б) из дейтерополиэтилена $\rho=40 \text{ мг/см}^3$; в) из триацетатцеллюлозы $\rho=2 \text{ мг/см}^3$.

Методами статического и динамического рассеяния света (СРС и ДРС), сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ТЭМ) изучены закономерности формирования трехмерной полимерной сетки в растворе, исследовано строение, образующихся при сушке аэрогелей³. Эти данные позволили получить аэрогели с заданными параметрами внутренней структуры, которая обеспечивала свойства приготовленных образцов пен (Рис.2).

¹ В.Г. Пименов, Е.Е. Шевелева, А.М. Сахаров. СКТФ ТП, 2011, 41, т.6, с. 77-86

² Е.Е. Шевелева, В.Г. Пименов, И.В. Пикулин, А.М. Сахаров. ВМС. Серия Б, 2016, том 58, № 2, с. 157–166.

³ E.E. Sheveleva, V.G. Pimenov, I. V. Blagodatskikh, O. V. Vyshivannaya, S. S. Abramchuk, A. M. Sakharov. Colloid and Polymer Science, 2018, 296:1313–1322.

Выражаем глубокую благодарность нашим коллегам Благодатских Инесе Васильевне ((ИНЭОС РАН) и Вышиванной Оксане Валентиновне (МГУ, Физический факультет) за помощь в исследовании наших объектов на стадии гелеобразования.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕНОМАТОВ СО СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

Кузьмиков М.С., Дышин А.А., Опарин Р.Д., Крестьянинов М.А., Киселев М.Г.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

aad@isc-ras.ru

Применение сверхкритических флюидных технологий при производстве микронизированных форм лекарственных препаратов является перспективным направлением в современной фармацевтической химии. Однако, одним из немаловажных аспектов при использовании сверхкритических технологий является исследование химической стабильности лекарственных препаратов при их взаимодействии со сверхкритическими растворителями в широкой области параметров состояния. Наличие аминогрупп, карбоксильных и ароматических фрагментов в молекулах лекарственных средств позволяет им при определенных термодинамических условиях реагировать с диоксидом углерода.

Так, для представителей ряда феноматов предварительно проведенные исследования, методами квантовой химии и *in situ* ИК спектроскопии высокого давления, подтверждают образование продукта реакции. В случае мефенамовой кислоты продукт реакции является не стабильным, при охлаждении и изменении давления до атмосферного продукт разлагается, переходя в исходную мефенамовую кислоту. Была предпринята попытка стабилизировать продукт реакции внутри пористой матрицы – аэрогеля на основе нанокристаллической целлюлозы.

Продукт реакции диоксида углерода с флуфенамовой кислотой (ФК) является стабильным и его можно выделить в чистом виде. Полученный продукт, визуально отличающийся от загружаемой ФК, извлекался для последующего исследования. Результаты анализа продукта, методом НПВО ИК спектроскопии указывают на присутствие небольшого количества непрореагировавшей ФК в исследуемой реакционной смеси, доминирующим компонентом которой является продукт реакции.

Дальнейшие исследования полученного продукта показали его высокую термическую стабильность. Так, при температуре 140°C аморфный продукт реакции способен испаряться, с последующей конденсацией, без разложения. Однако, помещение полученной аморфной реакционной смеси на поверхность, имеющую выраженные центры кристаллизации, приводит к ее быстрому разложению с выделением диоксида углерода. В результате образуется кристаллическая ФК.

На основании РФА анализа полученной таким образом кристаллической фазы было установлено, что в процессе кристаллизации из аморфной реакционной смеси формируется стабильная третья форма ФК, тогда как кристаллическая структура коммерчески доступной флуфенамовой кислоты соответствует первой полиморфной форме. При этом кристаллизация ФК из расплава ее первой формы, вновь приводит к образованию первого полиморфа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-13-00257-П.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ-АССИСТИРОВАННОЕ МАШИННОЕ ОБУЧЕНИЕ ДЛЯ НАДЕЖНОГО ПРОГНОЗИРОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ В СКСО₂

Каликин Н.Н.^{1,2}, Макаров Д.М.¹, Гуриков П.А.³, Будков Ю.А.^{1,2}, Киселев М.Г.¹

1 – Институт Химии Растворов РАН им. Г.А. Крестова, Россия

2 – Национальный Исследовательский Университет Высшая Школа Экономики, Россия

3 – Гамбургский технический университет, Германия

nnk@isc-ras.ru

Точное предсказание растворимости в сверхкритическом диоксиде углерода критически важно для рационального планирования экспериментов, позволяя сократить дорогостоящие предварительные испытания. В данной работе была собрана крупнейшая из представленных в литературе база данных по растворимости соединений в скСО₂, содержащая 31975 записей, которая была использована для разработки CatBoost-модели с молекулярными дескрипторами CDK и параметрами, характеризующими термодинамику растворения [1].

Одним из ключевых результатов исследования является демонстрация того, что хорошая прогностическая способность на случайным образом разделенных данных не гарантирует надежности при строгом протоколе оценки растворимости, что подчеркивает необходимость тщательной валидации в процессе разработки модели. Статистический анализ также подтвердил значимое улучшение точности предсказаний при дополнении базовых дескрипторов CDK термодинамическими параметрами, характеризующими термодинамический цикл процесса растворения. Интеграция SHAP-анализа с методом леввериджа позволила оценить область применимости моделей, подтвердив надежность и обобщающую способность выбранных дескрипторов даже для случаев редких соединений.

Развернутые модели, обученные как на полном наборе данных, так и на поднаборе лекарственно-подобных молекул, реализованы в онлайн-сервисе (<http://chem-predictor.isc-ras.ru/individual/solvsecco/>), обеспечивающем прогнозирование в реальном времени следующих характеристик новых соединений: температура плавления, критические параметры, энтальпия испарения и растворимость в скСО₂.

Благодарности: Работа была выполнена при поддержке РФФ (грант № 22-13-00257-П).

Литература:

1. Makarov D. M., Kalikin N., Budkov Y., Gurikov P., Kruchinin S. E., Jouyban A., Kiselev M. G. Improved Solubility Predictions in scCO₂ Using Thermodynamics-Informed Machine Learning Models // Journal of Chemical Information and Modeling. 2025. Vol. 65. No. 8. P. 4043–4056. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.5c00432>

СПЕКТРАЛЬНЫЙ ЯМР АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ФЛУФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ И СК-CO₂

Белов К.В., Опарин Р.Д., Мололина А.А., Дышин А.А., Крестьянинов М.А.,

Киселев М.Г., Ходов И.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии

растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

kvb@isc-ras.ru

Среда сверхкритического флюида является перспективной не только в вопросах микронизации, но и может выступать в качестве компонента химической реакции. Недавно были получены уникальные результаты модификации химической структуры известного нестероидного противовоспалительного препарата – флуфенамовой кислоты в среде сверхкритического диоксида углерода. В результате относительно длительного воздействия скCO₂ на флуфенамовую кислоту наблюдалось образование аморфной формы предположительно нового соединения, о чем свидетельствует изменение цвета образца. Что бы подтвердить и установить структуру получившегося соединения был проведен отбор нескольких фаз с различных мест реактора, после чего была подготовлена серия растворов в дейтерированном диметилсульфоксиде и хлороформе.

В рамках доклада будут освещены аспекты структурных превращений флуфенамовой кислоты с CO₂ при высоких значениях давления и температуры (выше критической точки растворителя), полученные при помощи комплексного анализа данных ЯМР спектроскопии. Во избежание эффектов деструкции получившегося соединения было сокращено время проведения экспериментов ЯМР за счет применения метода NOAH-4(BSCN), который представляет собой суперпоследовательность позволяющую проводить одновременную регистрацию серии 2D ЯМР экспериментов.

Таким образом, в ходе исследования была проведена характеристика химической структуры нового соединения, полученные результаты нашли свое подтверждение в методах ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 22-13-00257-П.

ЯМР эксперименты проведены на уникальной научной установке (<http://www.ckprf.ru/usu/503933/>) Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН, Россия).

УД-10

**СТРУКТУРНЫЕ И СОРБЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ
АЭРОГЕЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕФЕНАМОВОЙ И ФЛУФЕНАМОВОЙ
КИСЛОТАМИ: ДАННЫЕ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ**

Ходов И.А.¹, Соборнова В.В.¹, Муллоярова В.В.², Белов К.В.¹, Дышин А.А.¹,
Толстой П.М.², Киселев М.Г.¹

¹*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

²*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия*
iakh@isc-ras.ru

В данном исследовании рассматриваются структурные и сорбционные свойства композитных материалов на основе целлюлозных аэрогелей, содержащих мефенамовую и флуфенамовую кислоты. Используя комбинацию методов высокоскоростной и магнитоугловой спектроскопии ЯМР (MAS), мы исследуем поведение этих композитов при сверхкритических условиях CO₂. Спектры ¹³C ЯМР показали значительные различия в кинетических параметрах сорбции по сравнению с аналогами на основе кремнезема. Особенно, спектры ¹⁹F MAS ЯМР позволяют выявить два стабильных фазовых состояния флуфенамовой кислоты в целлюлозном аэрогеле: аморфную фазу (-62.15 ppm) и жидкоподобную фазу (-65.09 ppm). Эти результаты подчеркивают уникальную трехмерную структуру и высокоразвиты поры целлюлозных аэрогелей, которые стабилизируют метастабильные фазы активных фармацевтических ингредиентов (API), открывая новые возможности для контролируемой стабилизации API в композитных материалах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 22-13-00257-П.

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВ НЕФТИ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ СУЛЬФИДИРУЮЩИХ АГЕНТОВ**

Чиби́ряев А.М., Трухан С.Н., Мартьянов О.Н.

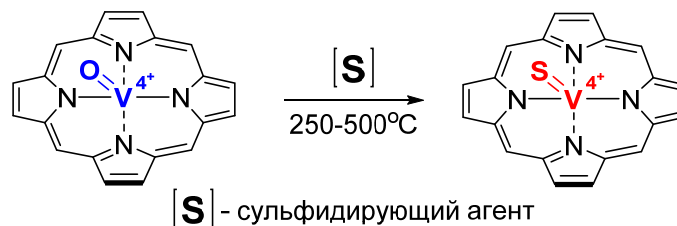
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

chibirv@catalysis.ru

Среди трудно перерабатываемых металлсодержащих компонентов тяжёлых нефтей, сильно усложняющих и удорожающих процесс нефтепереработки, внимание исследователей зачастую концентрируется на изучении нативных ванадильных (VO^{2+}) комплексов порфиринов. Высокотемпературные химические превращения этих соединений ванадия V^{4+} , включая их реакции с сероорганикой нефтей, практически не изучены. Известен лишь один из основных конечных результатов таких реакций – образование неорганических сульфидов ванадия V^{2+} и V^{3+} , отложения которых отравляют катализаторы и ускоряют коррозию технологического оборудования. Детальное изучение высокотемпературных реакций ванадилпорфиринов нефтей, включая их окислительно-восстановительные процессы, может стать важным ключом к повышению глубины нефтепереработки.

Любое исследование *in situ* химических реакций, протекающих при высоких температурах и давлениях, до сих пор остаётся трудно выполнимой задачей из-за серьёзных технических и приборных ограничений. Это в полной мере относится и к применению спектроскопии ЭПР *in situ*. Здесь дополнительным препятствием является очень ограниченный выбор спиновых зондовых молекул, «выживающих» в высокотемпературных реакционных условиях. К счастью для исследователей, ванадилпорфирины сами являются такими спиновыми зондами, пригодными для использования в указанных условиях. Проводя высокотемпературный *in situ* мониторинг ванадилпорфиринов методом спектроскопии ЭПР и комбинирую эти экспериментальные данные с результатами других методов исследований, появляется реальная возможность глубже заглянуть в суть окислительно-восстановительных процессов, происходящих с ванадилпорфинами и сероорганикой тяжёлых нефтей.

В работе применялся спектрометр X-диапазона EleXsys 500 (Bruker), оснащённый двойным прямоугольным резонатором ER 4105DR, высокотемпературной ячейкой ER 4114HT и цифровой системой контроля температуры ER 4131VT.



Высокотемпературное экспериментальное исследование превращений ванадилпорфиринов тяжёлой нефти (месторождение в Республике Татарстан) проводили как в отсутствии внешних реагентов, так и при введении в исходную нефть сульфидирующих и других агентов. Выбранный температурный диапазон перекрывал сверхкритическую температуру отдельных компонентов нефти. Все подготовленные реакционные смеси помещались в открытые или запаянные кварцевые ампулы, которые затем подвергались ступенчатому нагреванию в интервале 250-500°C. ЭПР-спектры образцов регистрировались как в режиме *in situ* (изотропные спектры), так и в режиме *ex situ* после охлаждения образца до комнатной температуры (анизотропные спектры).

Экспериментальные данные, полученные с помощью спектроскопии ЭПР, впервые показали [1,2], что высокотемпературная обработка высокосернистой нефти приводит к обратимому превращению нефтяных ванадилпорфиринов в соответствующие тиованадилпорфирины, что кратко можно изобразить уравнением $VO^{2+} \rightleftharpoons VS^{2+}$. При этом ванадий в составе порфириновых комплексов не меняет свою степень окисления V^{4+} . Количество новообразованных тиованадилпорфиринов контролируются соединениями серы в восстановленной форме S^{2-} , например, количеством H_2S в качестве сульфидирующего агента, который образуется из нефтяной сероорганических соединений нефти в условиях высоких температур.

БЛАГОДАРНОСТИ: исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 24-13-00208 (<https://rscf.ru/project/24-13-00208/>).

ЛИТЕРАТУРА:

1. С. Н. Трухан, А. М. Чибиряев, О. Н. Мартянов, Изв. АН, сер. хим., **2023**, 72, 493.
2. S. N. Trukhan, A. M. Chibiryaev, O. N. Martyanov, Energy Fuels, **2025**, 39, 4719.

АЭРОГЕЛИ ДЛЯ ФАРМАЦЕВТИКИ И МЕДИЦИНЫ

М.С.Мочалова, А.А.Уварова, Н.В. Меньшутина

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,

mochalovamarie@yandex.ru

Аэрогели представляют собой класс мезопористых материалов с высокой площадью удельной поверхности, пористостью, малым размером пор и низкой плотностью [1]. Высокая пористость и площадь удельной поверхности достигается путем сверхкритической сушки гелей, в результате которой граница раздела фаз внутри пор высушиваемого геля исчезает, и вытеснение растворителя из пор геля проходит без повреждения внутренней структуры геля. Таким образом, сверхкритическая сушка позволяет сохранить микро- (<2 нм), мезо- (2–50 нм) и макропоры аэрогелей (>50 нм). В научно-технической литературе аэрогели подразделяют на 3 класса: органические, неорганические и гибридные. Аэрогели имеют множество потенциальных применений в медицине и фармацевтике благодаря своим характеристикам. Некоторые области применения аэрогелей в медицине и фармацевтике включают системы доставки лекарств, тканевую инженерию, биосенсоры и уход за ранами.

Системы доставки лекарств на основе аэрогелей могут быть пероральными, назальными, подкожными, назональными и ингаляционными. Варьируя форму и материал аэрогеля, можно получить систему доставки лекарств для конкретной формы применения. Так, пероральные формы аэрогелей на основе альгината натрия могут быть в виде монолитов [2], а назальные формы на основе хитозана или белка могут быть в виде микропорошков [3,4]. Поскольку аэрогели имеют наноразмерные поры, можно получить аморфную форму лекарственного средства внутри композиций "органический аэрогель – активное вещество". Аморфная форма обладает высокой скоростью растворения в биологических жидкостях организма, что позволяет ускорить начало действия препарата.

Аэрогели могут быть использованы в качестве материала для создания биосенсоров благодаря их пористой структуре и большой поверхности. Эти материалы могут быть функционализированы различными биологическими молекулами, такими как антитела или ферменты, на их поверхности и использоваться для обнаружения определенных биомолекул.

Эффективность гемостатических аэрогелей на основе хитозана уже доказана при остановке массивных артериальных и венозных кровотечений [5]. Благодаря природной способности хитозана притягивать эритроциты и высокой сорбционной емкости аэрогелей

массивные артериальные и венозные кровотечения купируются уже через 3 минуты после применения хитозанового аэрогеля. Кроме того, при внедрении активных веществ в поры аэрогелей можно оказывать комплексный терапевтический эффект при применении, например, антибактериальный или обезболивающий [6].

Аэрогели используются в тканевой инженерии для создания материалов с высокой проницаемостью и низкой плотностью [7]. Аэрогели используются в качестве подложек для выращивания клеток, для создания 3D-структур для тканевой инженерии, для доставки лекарств или клеток в ткани, а также для создания материалов с высокой эластичностью, которые могут быть использованы для имитации мягких тканей, таких как кожа или мягкие ткани молочной железы [8]. Аэрогели также могут быть использованы для создания материалов с повышенной механической прочностью, что помогает повысить надежность и долговечность изделий тканевой инженерии.

Таким образом, органические аэрогели, благодаря своим уникальным характеристикам, находят широкое применение в медицине и фармацевтике и являются перспективными материалами для этих областей.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания FSSM-2025-007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Меньшутина Н.В., Смирнова И.В., Гуриков П.А. Аэрогели – новые наноструктурированные материалы: получение, свойства и биомедицинское применение. : Российский химико-технологический ун-т им. Д. И. Менделеева: М-во образования и науки Российской Федерации, Российский химико-технологический ун-т им. Д. И. Менделеева (РХТУ им. Д. И. Менделеева), 2012. 59 p.
2. Lovskaya D.D., Lebedev A.E., Menshutina N.V. Aerogels as drug delivery systems: In vitro and in vivo evaluations // undefined. Elsevier B.V., 2015. Vol. 106. P. 115–121.
3. Menshutina N. et al. Chitosan Aerogel Particles as Nasal Drug Delivery Systems // Gels. 2022. Vol. 8, № 12. P. 796.
4. Lovskaya D. et al. Preparation of Protein Aerogel Particles for the Development of Innovative Drug Delivery Systems // Gels. MDPI, 2022. Vol. 8, № 12. P. 765.
5. Lovskaya D. et al. Chitosan-Based Aerogel Particles as Highly Effective Local Hemostatic Agents. Production Process and In Vivo Evaluations // Polymers (Basel). 2020. Vol. 12, № 9. P. 2055.

6. Komarova D.S. et al. Investigation of the Process of Obtaining Chitosan-Based Aerogel Particles with Impregnated Lidocaine Hydrochloride for the Development of Local Hemostatic Agents with an Anesthetic Effect // Russ J Gen Chem. 2023. Vol. 93, № 12. P. 3251–3257.
7. Menshutina N. et al. Investigation of the 3D Printing Process Utilizing a Heterophase System: 7 // Gels. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2023. Vol. 9, № 7. P. 566.
8. Menshutina N. et al. Extrusion-Based 3D Printing for Highly Porous Alginate Materials Production: 3 // Gels. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2021. Vol. 7, № 3. P. 92.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ
КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ В
СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂**

Хабриев И.Ш.¹, Хайрутдинов В.Ф.¹, Кабиров Р.Р.¹, И.М. Абдулагатов²

¹ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,

²Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН

termi0@yandex.ru

Современные требования к полимерным материалам в таких высокотехнологичных отраслях, как авиастроение, стимулируют поиск новых способов создания композитов с улучшенными свойствами. Особый интерес представляют материалы на основе термодинамически несовместимых полимеров, таких как поликарбонат и полиэтилентерефталат, традиционное смешение которых в расплаве не позволяет достичь желаемого уровня совместимости компонентов.

В данном исследовании предложен инновационный подход к решению этой проблемы с использованием сверхкритического диоксида углерода в рамках метода SEDS. Этот метод основан на принципе антирастворителя, когда предварительно приготовленный раствор полимеров в органическом растворителе вводится в сверхкритическую среду, что приводит к быстрому осаждению тонкодисперсных частиц [1-3].

Экспериментальная часть работы включала несколько ключевых этапов. Сначала были изучены фазовые равновесия в системе CO₂–растворитель, что позволило определить оптимальные параметры процесса. Для исследования полученных образцов использовались современные аналитические методы: сканирующая электронная микроскопия для анализа морфологии частиц и дифференциальная сканирующая калориметрия для изучения термических свойств полученных материалов.

Результаты показали, что при температуре 313 К и давлении от 9 до 20 МПа удается получать частицы сферической формы размером менее 2 мкм. Интересно, что повышение температуры до 333 К приводило к увеличению степени агломерации частиц, в то время как изменение давления в указанном диапазоне не оказывало существенного влияния на их размер.

Наиболее значимым достижением стало обнаружение существенного увеличения степени кристалличности материалов, полученных методом SEDS, по сравнению с традиционным смешением в расплаве. Это подтверждалось данными калориметрии, где для всех исследованных составов наблюдалось увеличение удельной теплоты плавления. Например, для смеси полимеров этот показатель возрастал с 27.4 до 44 Дж/г. для традиционного и сверхкритического способа получения.

Полученные результаты демонстрируют перспективность использования сверхкритических технологий для создания новых поколений полимерных композитов. Преимущества метода SEDS, включая возможность точного контроля морфологии частиц и улучшение кристаллической структуры, открывают новые возможности для применения таких материалов в авиационной промышленности и других высокотехнологичных областях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00 (Сверхкритические флюидные технологии в переработке полимеров (FZSG-2023-0007)).

Литература

1. Blending of the Thermodynamically Incompatible Polyvinyl Chloride and High-Pressure Polyethylene Polymers Using a Supercritical Fluid Anti-Solvent Method (SEDS) Dispersion Process / Khairutdinov V. F., Khabriev I. S., Gumerov F. M., Khuzakhanov R. M., Garipov R. M., Yarullin L. Yu., Abdulagatov I. M. // Polymers. 2023. Vol. 15. No. 9. P. 1986.
2. VLE properties and the critical parameters of ternary mixture of CO₂ + toluene/dichloromethane involved in the SEDS precipitation process / Khabriev I. S., Khairutdinov V. F., Gumerov F. M., Khuzakhanov R. M., Garipov R. M., Abdulagatov I. // Journal of Molecular Liquids. 2021. 337. 116371.
3. Phase Equilibrium (VLE) Measurements in Ternary Mixture of SC CO₂ + (0.564 Toluene/0.436 Chloroform) Underlying the SEDS Dispersion Process of Immiscible Polymer Blending / Khairutdinov V. F., Khabriev I. S., Gumerov F. M., Khuzakhanov R. M., Garipov R. M., Yarullin L. Yu., Abdulagatov I. M. // Inter-national Journal of Thermophysics. 2023. Vol. 44. No. 3. 43.

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА В СРЕДЕ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

Попова А.А.^{1,2}, Лисина В.Ф.¹, Душкова Л.С.¹, Литманович Е.А.¹, Черникова Е.В.¹,

Голубева Е.Н.¹

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

²Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова,
Институт регенеративной медицины, Москва, 119991, Москва, ул. Трубецкая, д. 8

nas.popova.04@gmail.com

Термочувствительные полимеры на основе поли-N-изопропилакриламида (ПНИПАМ) широко используются в медицине для изготовления систем доставки лекарств или подложек для тканевой инженерии. Использование сверхкритического диоксида углерода (скCO₂) в качестве растворителя для синтеза позволяет получать полимеры, не нуждающиеся в очистке от следовых количеств органических растворителей. Кроме того, управляя параметрами состояния скCO₂ (Т, р), можно влиять на растворимость реагентов и диффузионную подвижность компонентов реакции, а значит и на свойства ПНИПАМ (ММ, D, структура полимерной цепи и т.д.). Однако закономерности влияния параметров состояния системы в процессах классической и контролируемой полимеризации в скCO₂ на свойства ПНИПАМ на данный момент не установлены.

В данной работе, посвященной установлению закономерностей классической радикальной полимеризации и полимеризации с обратимой передачи цепи (ОПЦ), получены образцы ПНИПАМ в скCO₂ в диапазоне давлений и температур Р = 90-325 бар, Т = 55-80 °С. В качестве агента передачи цепи использовали (ОСН₃С(О)С(СН₃)₂С)₂С(С)S,S'-бис(метил-2-изобутират) тритиокарбонат. Получены кинетические кривые полимеризации НИПАМ по обоим механизмам в условиях, соответствующих как одно- так и двухфазному состоянию реакционной смеси. Показано, что изменение давления CO₂ в системе может привести к параллельному протеканию полимеризации по механизму классической и контролируемой (ОПЦ) полимеризации. На основании анализа кинетических кривых полимеризации НИПАМ в случае ОПЦ процесса установлен псевдопервый порядок реакции по мономеру. Закономерности роста макромолекулярных цепей соответствуют «живому» характеру полимеризации. Показано, что в присутствии замедляющего процесс ОПЦ агента в системе, скорость полимеризации НИПАМ в скCO₂

выше в ~ 20 раз по сравнению с органическими растворителями. Методами светорассеяния установлено, что архитектура полимерных цепей ПНИПАМ, полученных в scCO_2 , зависит от параметров состояния реакционной смеси: в scCO_2 возможно получать как линейные, так и разветвленные полимеры (звездчатые, сверхразветвленные) с молекулярными массами от 10^4 до 10^6 и различной шириной молекулярно-массового распределения (D 1.3-6.2). Установлены закономерности образования полимерных неоднородностей в 6.7% водных растворах ПНИПАМ при возрастании температуры. Методами турбидиметрии и спектроскопии ЭПР с использованием нитроксильного зонда 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМПО) определены точки помутнения и нижние критические температуры растворения водных растворов ПНИПАМ. Температуры помутнения 1% водных растворов образцов ПНИПАМ варьируются в диапазоне температур 30 – 32 °С. Путем моделирования спектров ЭПР ТЕМПО в ПНИПАМ определены магнитно-резонансные параметры зонда, характеризующие микровязкость и микрополярность среды, оценена его доля в полимерных неоднородностях. В работе обсуждаются факторы, влияющие на изменение ширины температурного интервала, при котором происходит фазовый переход (1 – 10 °С).

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант 24-23-00196). В ходе работы использовано оборудование, предоставленное программой развития Московского Университета.

УД-15

ПОЛИИМИДНЫЕ АЭРОГЕЛИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

А.А. Кузнецов^а, Р.Н. Шамсутдинова^а, А.И. Рыжков^а, М.О. Костенко^б, О.О. Паренаго^б

^{а)} *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН*

^{б)} *Институт общей и неорганической химии им.Н.С. Курнакова РАН*

kuznetsov@ispm.ru

Полимерные аэрогели- сравнительно новые микропористые материалы, обладающие высокой удельной поверхностью. Они имеют интересный комплекс свойств: высокую адсорбционную способность, низкую плотность, низкую теплопроводность, низкую диэлектрическую проницаемость, хорошие физико-механические свойства, и т.д. В отличие от большинства аэрогелей на основе неорганических материалов, полимерные аэрогели можно сделать механически прочными. Это направление быстро развивается. К настоящему времени известно большое количество аэрогелей, изготовленные из полимеров разнообразного химического строения. Для полиимидных аэрогелей, в дополнение к указанным общим свойствам, характерны специальные свойства, присущие этому классу полимеров, такие как высокая тепло- и термостойкость, огнестойкость, химическая стойкость, и т.д.. В настоящей работе синтезированы лабораторные образцы мезопористых полимерных материалов на основе сшитых ароматических полиимидов с удельной поверхностью до 160 м²/г плотностью порядка 0.1 г/см³ со средним размером мезопор порядка 30 нм. Исследовано влияние структурных факторов на удельную поверхность по БЭТ и средний размер пор. Морфология аэрогелей изучена методом сканирующей электронной микроскопии. Отмечена важная роль использования СК флюидов для технологии получения аэрогелей. Обсуждены перспективы развития этого нового направления и возможные области их применения.

Финансирование

Работа поддержана грантом РФФИ 24-21-20161

В работе использовано оборудование центров коллективного пользования ИСПМ РАН, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, ИК им А.В. Шубникова РАН.

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА В СМЕСИ С ВОДОРОДОМ НА ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Николаев А.Ю.¹, Раффи Р.Р.¹, Перепелкин Е.И.², Никифоров Р.Ю.², Белов Н.А.²,

Алентьев А.Ю.²

1 - ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова

Российской академии наук», 119991, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, 28

2 – ФГУБН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской

академии наук», 19991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29.

E-mail: nikolaev@poly.phys.msu.ru

Была исследована модификация полимерных мембран в смеси сверхкритического диоксида углерода с водородом. Были обработаны пленки полиимидов в сверхкритическом CO₂ и в его смеси с H₂. Получены экспериментальные данные (гравиметрические, прочностные, ИК-спектроскопия) по модификации полимерных мембран из полимера в смеси водорода в среде сверхкритического диоксида углерода. При измерениях проницаемости было обнаружено изменения коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости в зависимости от скорости декомпрессии, так и от температуры эксперимента, при обработке ск-CO₂ с водородом. Сравнение ИК-спектров пленок до и после обработки не выявило изменений в положении максимумов полос поглощения, но были зарегистрированы различия в относительной интенсивности только некоторых полос поглощения функциональных групп. Можно сделать вывод, что все методы обработки пленок (обработка ск-CO₂ и в смеси с водородом) могут приводить к конформационным изменениям макромолекул из-за изменения поляризации связей и конформационных изменений элементарной единицы, и это объясняет разницу в ИК-спектрах пленок после обработки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта РНФ № 24-23-00580.

МОДИФИКАЦИЯ И ИМПРЕГНАЦИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА В СРЕДАХ, СОДЕРЖАЩИХ ДИОКСИД УГЛЕРОДА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Пестрикова А.А.¹, Рубина М.С.¹, Комягина А.А.², Казарян П.С.¹, Чашин И.С.¹,

Николаев А.Ю.¹, Пигалёва М.А.²

¹*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН, 119334, Москва, ул. Вавилова, д.28, стр.1.*

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991, ГСП-1, Москва Ленинские Горы*

E-mail: pestrikova@ineos.ac.ru

Хитозан – это биосовместимый и биodeградируемый полимер, который, наряду с бактериальной целлюлозой и альгинатами, активно применяется в медицинской, косметической и пищевой промышленности. На основе хитозана создаются покрытия, защищающие продукты, каркасы для тканевой инженерии и матрицы с инкапсулированными лекарственными препаратами [1].

В представленной работе мы объединили две технологии, поддерживающие парадигму перехода к зеленой химии и чистой медицине: угольную кислоту под высоким давлением для растворения хитозана и создания пористых матриц на его основе, а также сверхкритическую импрегнацию для внедрения в них лекарственного препарата [2]. Сочетание этих двух подходов позволило получить материалы, не требующие дополнительной очистки от растворителей и стерилизации. В работе мы исследовали влияние сшивающего агента – генипина и поверхностно-активного вещества (ПАВ) – плуроника F-127 на физико-механические свойства хитозановых матриц и установили, что образование генипином жестких сшивок уменьшает предел прочности губки, но при этом увеличивает её максимальное удлинение. Модификация плуроником в целом ухудшает механические свойства несшитых губок, однако улучшает максимальное удлинение для сшитых губок [3]. Пористость и степень набухания хитозановых матриц имеет ключевое влияние на скорость высвобождения лекарства. Модификация губок генипином приводит к уширению распределения пор по размерам (50 – 600 мкм), а добавление ПАВ F-127 позволяет получить сплошную сетку пор с размером <100 нм. При этом степень набухания в буферном растворе модифицированных хитозановых матриц в два раза превышает степень набухания исходных матриц.

Для получения трансдермальных патчей были использованы β -эстрадиол и этинилэстрадиол, которые применяются для лечения остеопороза у женщин, некоторых видов рака, болезни Альцгеймера и заместительной гормональной терапии. Мы исследовали влияние температуры, давления, времени экспозиции на эффективность СК-импрегнации β -эстрадиола и этинилэстрадиола [4]. После определения оптимальных условий СК-импрегнации мы также исследовали влияние модификации хитозановых матриц и установили, что добавления сшивающего агента несколько снижает эффективность импрегнации, а добавление плюроники позволяет импрегнировать в 2 раза больше препарата, что связано с размерами пор матрицы и площадью поверхности, свободной для адсорбции. Также, для оптимизации СК-импрегнации мы исследовали растворимость обоих препаратов в СК- CO_2 : β -эстрадиол незначительно растворим при давлении 1200 атм и температуре 50 °С, а этинилэстрадиол в концентрации $3,4 \times 10^{-3}$ % от массы CO_2 начинает растворяться уже при давлении 90 атм и температуре 40 °С. Для повышения эффективности импрегнации мы использовали этанол (3%об.) в качестве сорастворителя. Использование СК- CO_2 в качестве среды для импрегнации позволило добиться значительного уменьшения размеров кристаллов лекарства, что повышает его биодоступность, так размеры кристаллов β -эстрадиола снизились с 400 до 40 мкм, а кристаллы этинилэстрадиола с 400 до 50 мкм. Скорость релиза β -эстрадиола был исследована *in-vitro* в ячейке Франца. Кинетический профиль высвобождения препарата для всех типов хитозановых матриц представляет собой двухстадийный процесс с начальным “взрывным” эффектом и последующим более медленным высвобождением вне зависимости от типа матрицы.

- [1] Chen M.C. et al. Chitosan microneedle patches for sustained transdermal delivery of macromolecules // *Biomacromolecules*. 2012. Vol. 13, № 12. P. 4022–4031.
- [2] 2M.A. Pigaleva, I.V. Elmanovich, Y.N. Kononevich, M.O. Gallyamov, A.M. Muzafarov. A biphasic $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ system as a versatile reaction medium for organic synthesis. *RSC advances*, 5:103573–103608, 2015
- [3] Chashchin, I.S., Rubina, M.S., Arkharova, N.A. et al. Microstructure and Mechanical Strength Properties of Chitosan Sponges Obtained from Polymer Solutions in Carbonic Acid. *Polym. Sci. Ser. A* 63, 749–756 (2021)
- [4] M. S. Rubina, A. A. Pestrikova, P. S. Kazaryan, A. Y. Nikolaev, I. S. Chashchin, N. A. Arkharova, A. V. Shulenina, and M. A. Pigaleva. Supercritical impregnation of chitosan sponges with 17β -estradiol. *Journal of CO_2 Utilization*, 62:102106, 2022.

**ГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ ПОЛИМЕРОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ
СШИВАЮЩЕЙ ГРУППОЙ, НАНОСИМЫЕ ИЗ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО
ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

Зефилов В.В.^{а,б}, Шуневич В.А.^а.

^а МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Ленинские горы 1-2, Москва, 119991

^б Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова
28, Москва, 119991

E-mail: vv.zefirov@physics.msu.ru

Модификация тканей с помощью различных функциональных покрытий является одной из важных задач текстильной промышленности. Важнейшим типом функциональных покрытий являются гидрофобные, то есть водоотталкивающие покрытия. Ранее было продемонстрировано, что сверхкритический диоксид углерода (СК СО₂) может быть эффективно использован в качестве среды для нанесения на ткань гидрофобных покрытий. Важным преимуществом такой среды является возможность регулирования теплофизических свойств, таких как коэффициент диффузии, вязкость и плотность (и, следовательно, растворяющая способность), путем изменения рабочего давления или температуры. Кроме того, в такой среде отсутствуют эффекты, обусловленные поверхностным натяжением, что имеет решающее значение в технологиях обработки тканей.

Для придания тканям гидрофобных свойств часто используются полимеры, содержащие на своей основной цепи перфторированные боковые радикалы с концевой CF₃ группой. Наличие фторированных групп обеспечивает обработанной ткани гидрофобность, значительно снижая ее поверхностную энергию. Однако часто возникает проблема слабой адгезии перфторированных полимеров к подложке, что негативно влияет на долговечность получаемых покрытий. Решить эту проблему можно добавлением сшивающего агента в систему в процессе нанесения покрытия, который будет способен эффективно реагировать как с поверхностью ткани, так и с гидрофобным агентом, в качестве которого можно использовать диизоцианатный сшиватель. Главным недостатком этого подхода является использование низкомолекулярного диизоцианатного сшивающего агента. Эта летучая молекула (если она не прореагировала с функциональными группами в процессе сшивания) может вызывать респираторные заболевания при попадании в организм человека.

В данной работе предложен метод без использования летучего низкомолекулярного сшивающего диизоцианата. Для этого можно включить изоцианатную группу непосредственно в гидрофобный сополимер. Благодаря этому изоцианатные группы (не прореагировавшие в процессе сшивки с текстильными материалами) останутся в структуре полимера, а значит, вероятность их проникновения в организм человека снизится многократно. При этом удастся сохранить высокие эксплуатационные и ресурсные свойства гидрофобных покрытий, достигаемые путем химического связывания с текстильной поверхностью. На Рисунке 1 приведены различные схемы нанесения из среды СК CO_2 гидрофобных покрытий на ткань, опробованные в данной работе.

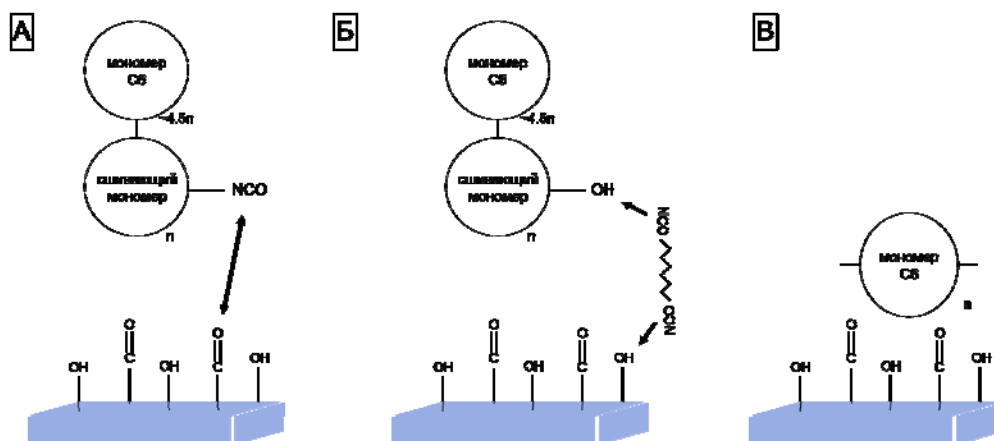


Рис. 1. На схеме А изображено нанесение сополимера со сшивающим агентом в структуре сополимера. На схеме Б изображено нанесение с введением дополнительного низкомолекулярного сшивающего агента. На схеме В изображено нанесение гидрофобного полимера без сшивающего агента.

Для обработки тканей были синтезированы сополимеры на основе перфторированного мономера и мономера с изоцианатной функциональной группой разной молекулярной массы. Было показано, что все они хорошо растворимы в сверхкритическом диоксиде углерода, что позволяет наносить их на текстильные изделия из этой среды. Получены фазовые диаграммы двухкомпонентной системы диоксид углерода/сополимер, на основании которых подобраны условия нанесения данных сополимеров на текстильные изделия. Проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что при нанесении покрытий на текстильные изделия из растворов в сверхкритическом диоксиде углерода исследуемые сополимеры образуют однородное покрытие с высокими водоотталкивающими свойствами. В целом все синтезированные сополимеры демонстрируют лучшие адгезионные свойства к текстильной поверхности,

чем гомополимер С6. Таким образом, показана эффективность нанесения химически сшитого гидрофобного покрытия, нанесенного с помощью сверхкритического диоксида углерода. Полученное покрытие обладает высокой гидрофобностью, хорошими адгезионными свойствами и имеет высокие эксплуатационные характеристики.

**ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В КАЧЕСТВЕ
АЛЬТЕРНАТИВНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ МАСЛЯНЫХ И
ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ТРУБОПРОВОДОВ СУДОВЫХ
СИСТЕМ**

Бубнова А.И.¹, Гарьянов Е.Н.¹, Фетюкова Н.Н.¹, Меркулов М.В.¹, Куликов К.Н.².

¹*Акционерное общество «Научно-исследовательское проектно-технологическое бюро «Онега», г. Северодвинск, Россия*

²*Филиал ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени МВ. Ломоносова», г. Северодвинск, Россия*

e-mail: ai.bubnova@mail.ru; kojifri@mail.ru

При ремонте и строительстве судна к системам воздуха высокого давления предъявляются высокие требования по чистоте внутренних поверхностей трубопроводов.

В настоящее время для очистки внутренних поверхностей трубопроводов от масляных и эксплуатационных загрязнений, как правило, применяются водные растворы моющих средств и эмульгаторов. Недостатками такого подхода являются значительная трудоемкость, вызванная многоэтапностью технологии очистки и получение большого количества отработавших растворов, вредных для окружающей среды [1].

Отсутствие экологически безопасных, высокоэффективных и в тоже время экономически доступных технологий очистки трубопроводов судовых систем обуславливает поиск новых технологических решений.

Специалистами АО «НИПТБ «Онега» предложен способ очистки трубопроводов с помощью нетоксичного, негорючего, доступного и недорогого сверхкритического диоксида углерода. Данный способ относится к судостроительной промышленности, но может быть использован в различных областях промышленности, где требуется проводить очистку трубопроводов [2].

Совместно с ФГАОУ ВО «САФУ им. Ломоносова» была проведена экспериментальная работа «Исследование методов отмывки трубопроводов судовых систем от масляных загрязнений сверхкритическими средами», в результате которой определены оптимальные параметры отмывки трубопровода сверхкритическим диоксидом углерода. Результаты выполненной работы показывают, что предложенный способ очистки является более быстрым и безопасным в сравнении с существующими способами [1].

По результатам выполненной работы специалистами АО «НИПТБ «Онега» было разработано техническое задание на проектирование установки для очистки трубопроводов судовых систем от масляных загрязнений сверхкритическими средами, разработана технология проведения промывки, разработана технологическая схема установки, выполнены необходимые расчеты, определено основное комплектующее оборудование.

Следует отметить, что установка имеет замкнутый цикл работы, следовательно, диоксид углерода не сбрасывается в атмосферу, а возвращается в рабочий процесс. Подобные технологий очистки трубопроводов, с использованием в качестве моющего агента сверхкритического диоксида углерода, в Российской Федерации в настоящее время отсутствуют.

В данном докладе представлена информация, раскрывающая новизну и актуальность предлагаемой технологии, научная и прикладная значимость проекта, ожидаемые результаты. Представлена принципиальная схема установки и принцип ее работы. Показаны результаты выполненных испытаний, этапы изготовления опытного образца установки. Предоставлены сделанные выводы и поставленные задачи, которые предстоит решить до внедрения в производство.

Применение установки отмывки трубопроводов с использованием в качестве моющего агента сверхкритического диоксида углерода значительно снижает временные затраты на проведение процесса, существенно упрощает процесс очистки внутренних поверхностей трубопроводов различной длины, диаметра и конфигурации, обеспечивает минимизацию образующихся в результате очистки жидких маслосодержащих отходов, снижает материальные и энергетические затраты на их переработку. Таким образом, применение сверхкритического диоксида углерода взамен традиционных растворителей имеет значительных потенциал и позволяет рассматривать данную технологию очистки в качестве одной из приоритетных.

Список использованных источников:

1. Богданов Г.А., Соснина Ю.Н., Попова А.С., Мотыженкова Е.А. Перспективная технология отмывки трубопроводов судовых систем от масляных загрязнений сверхкритическими средами // Труды Центрального научно-исследовательского института им. академика А.Н. Крылова. 2018. №2018-1. С.163-168.

2. Пат. 2699628 Российская Федерация, МПК В08В 3/00, В08В 9/027, В08В 7/00. Способ очистки трубопроводов гидравлических систем от масляных и эксплуатационных загрязнений сверхкритическим диоксидом углерода / Соснина Ю.Н., Пospelова А.В.,

Куликов К.Н.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Научно-исследовательское проектно-технологическое бюро «Онега» (АО «НИПТБ «Онега»). -№ №2019110964; заявл. 12.04.2019; опубл. 06.09.2019, Бюл. №25. – 9 с.

**СИНТЕЗ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ
– ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

Маркова М.Е., Степачёва А.А.^{*}, Матвеева В.Г., Сульман М.Г.

Тверской государственный технический университет, г. Тверь

^{}a.a.stepacheva@mail.ru*

В настоящее время большое внимание уделяется синтезу металлических наночастиц. Они находят широкое применение в нанотехнологиях, биотехнологии, а также в области катализа [1]. В последние десятилетия для синтеза металлических наночастиц все чаще стали использоваться сверхкритические технологии. В частности, применение сверхкритического CO₂ позволяет получать наночастицы при достаточно низких температурах и давлениях (в виду низкой критической точки диоксида углерода) [2]. Однако такой метод требует использования определенных (лигандных) предшественников металлов или со-растворителей. Сверх- или субкритическая вода, обладая, как и CO₂, низкой токсичностью и доступностью, рассматривается как более подходящий растворитель для синтеза металлических наночастиц [3].

Получение металлических наночастиц в среде сверх- или субкритической воды основывается на двух основных реакциях: гидролиз солей металлов с получением гидроксидов и дегидратация последних, приводящая к формированию частиц оксидов металлов (высокая температура и давление способствует значительному росту скоростей обоих процессов) [1, 4].

Несмотря на довольно широкое распространение и развитие так называемого гидротермального синтеза наночастиц (т.е. синтеза с использованием суб- и сверхкритической воды), его применение для нанесения наночастиц на твердые пористые носители (для создания катализаторов) недостаточно изучено. Другой проблемой остается контроль размеров частиц при синтезе и предотвращение их последующей агрегации. Поэтому в рамках данной работы были проведены исследования, направленные на изучение влияния условий гидротермального синтеза на осаждение биметаллических наночастиц в порах различных носителей.

В работе синтезированы и изучены биметаллические каталитические системы, содержащие Ru-Fe, Ru-Ni, Ru-Co, Cu-Fe, Pd-Zn, Pd-Cu, нанесенные на сверхсшитые полимеры (сверхсшитый полистирол марок MN-270 и MN-100), а также на

неорганические носители (цеолит ZSM-5 и шунгит). Исследовано влияние температуры осаждения, времени процесса и типа восстановителя на размер частиц, а также полноту осаждения металлов. Обнаружено, что совместное осаждение металлосодержащих частиц в случае Ru-Me способствует уменьшению частиц металлической фазы. В этом случае Ru рассматривается как структурный промотор, а его частицы служат зародышеобразователями для кристаллов переходного металла. В случае палладийсодержащих систем обнаружено, что Pd также обеспечивает уменьшение частиц фазы Cu, но приводит к агрегации Zn. Для Cu-Fe отмечено уменьшение размера частиц (по сравнению с монометаллическими частицами), однако в меньшей степени, чем для Ru.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 25-79-20018).

Список источников

- [1] Byrappa K., Adschiri T. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2007**, 53, 117–166.
- [2] Kankala R.K., Zhang Y.S., Wang S.B., Lee C.H., Chen A.Z. *Adv. Healthc. Mater.* **2017**, 6, 1700433.
- [3] Ruiz-Jorge F., Portela J.R., Sánchez-Oneto J., Martínez de la Ossa E.J. *Applied Science*, **2020**, 10, 5508.
- [4] Hayashi H., Hakuta Y. *Materials*, **2010**, 3, 3794-3813.

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СТАННАТОВ КАЛЬЦИЯ

Богдан Т.В.¹, Ивакин Ю.Д.¹, Мащенко Н.В.², Коклин А.Е.², Богдан В.И.²

¹Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²Институт органической химии РАН, Москва, Россия

chemist2014@yandex.ru

Метастаннат кальция CaSnO_3 типа перовскита – это материал с широким спектром потенциальных применений благодаря своим разнообразным свойствам. Он может быть использован в качестве фотокатализатора для очистки воды и воздуха; катализатора реакций конденсации кетонов и спиртов; газового датчика; материала для оптоэлектроники и электроники; в качестве анодного материала и неорганического пигмента. Для получения нанокристаллического метастанната кальция используются следующие методы: гидротермальный синтез, модифицированный метод Печини, золь-гель метод, твердофазные реакции, соосаждение, и др. Различные методы позволяют получать кристаллы разного размера и морфологии, которые могут содержать примеси (оксид олова, карбонат кальция и ортостаннат кальция Ca_2SnO_4). Для практического применения станната кальция важны методы синтеза, позволяющие строго контролировать фазовый состав, размер и морфологию образцов.

Целью настоящей работы является разработка технологии получения станната кальция из оксидов кальция и олова в автоклаве в водной суб- и сверхкритической среде низкой плотности. Смесь оксидов помещали в емкость из нержавеющей стали, установленную на подставке в автоклаве. На дно автоклава под контейнером наливали воду (20% от свободного объема автоклава). Герметичный автоклав нагревали в печи до заданной температуры в течение 20 часов. Далее автоклав охлаждали. По мере остывания автоклава вода конденсировалась на дне емкости. После извлечения полученные продукты промывали сначала 10%-ным раствором уксусной кислоты, а затем дистиллированной водой.

Получено, что синтез станната кальция из оксидов олова и кальция при температурах 270°C, 350°C, 400°C приводит к образованию трех фаз различной морфологии: кубической – $\text{CaSn}(\text{OH})_6$, ламеллярной – $\text{CaSn}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ и изометрической – CaSnO_3 , соответственно (рис. 1).

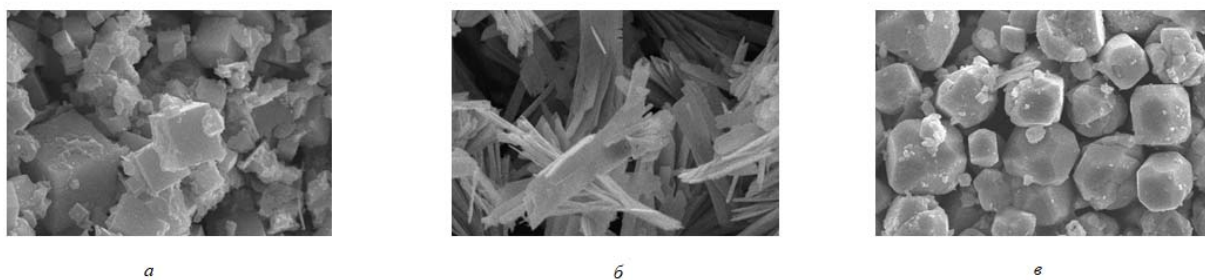
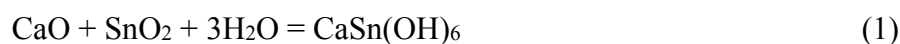


Рис. 1. Станнаты кальция, синтезированные при 270°C, 350°C, 400°C, соответственно:
а) $\text{CaSn}(\text{OH})_6$; б) $\text{CaSn}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$; в) CaSnO_3 .

Превращения исходных оксидов протекает согласно следующим реакциям:



При этом среда синтеза – вода находится в субкритическом (270°C, 350°C) или сверхкритическом (400°C) состояниях (табл. 1). Драматическое изменение свойств воды в суб- и сверхкритической области определяет морфологию образующихся кристаллов как стадии нуклеации и коллапса новой фазы, так и последующие фазовые переходы (Рис. 2).

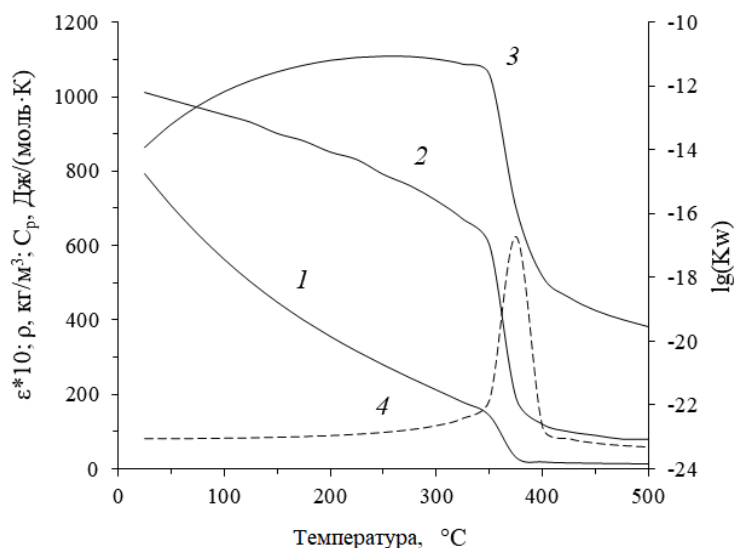


Рис. 2. Температурные зависимости для воды при давлении 22 МПа:
диэлектрическая проницаемость ϵ (1), плотность ρ (2); ионное произведение K_w (3);
удельная теплоемкость C_p (4).

Таблица 1. Характеристики воды в условиях синтеза станнатов кальция [1].

T, °C	P, МПа	ρ , g/l	C_p , J/mol·K	K _p	ϵ
270	5.5	27.0	46.9	-11.2	24.2
350	16.5	104.4	133.8	-11.9	13.1
400	26.9	200.9	279.7	-15.5	32.2

При термодинамических условиях 270 °С и давлении 5.5 МПа вода имеет низкую плотность (0.03 г/мл) и высокую кислотность (рН 5.5), а диэлектрическая проницаемость составляет 24.2, что способствует образованию максимально гидроксированного $\text{CaSn}(\text{OH})_6$. Гидроксильные формы $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ и $\text{CaSn}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ получены в докритической водной среде (270°С и 350°С), где ионная постоянная воды составляет 10^{-9} - 10^{-11} , а оксидная форма CaSnO_3 была получена в сверхкритической водной среде (400°С), где ионная постоянная воды равна 10^{-19} .

1. NIST Chemistry WebBook, <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (accessed 20 May 2025).

ОКИСЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В СРЕДЕ СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

И.И. Гильмутдинов, А.Н. Сабирзянов

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

Эл. почта: ilnur1988@inbox.ru

Благодаря существованию различных модификаций оксид алюминия находит применение в самых разных сферах промышленности. Нефтегазовая отрасль активно использует наночастицы Al_2O_3 для повышения эффективности добычи углеводородов. Они выполняют несколько ключевых функций:

- Изменяют смачиваемость пород, что способствует лучшему извлечению нефти;
- Снижают вязкость нефти и уменьшают поверхностное натяжение на границе нефть-вода;
- Стабилизируют буровые растворы, улучшая их реологические характеристики;
- Предотвращают вымывание глинистых минералов (например, каолинита) в процессе эксплуатации скважин.

Кроме того, наноксид алюминия применяется в процессах нефтепереработки:

- Выступает катализатором при очистке сырой нефти;
- Эффективно удаляет асфальтеновые соединения;
- Используется для точного определения границы раздела фаз в нефтewодяных системах [1-2].

Так же Al_2O_3 зарекомендовал себя как высокоэффективный адсорбент для очистки сточных вод от органических красителей. Его преимущества в этой области обусловлены высокой механической прочностью керамического материала, развитой удельной поверхностью, устойчивостью к агрессивным средам и долговечностью в условиях эксплуатации [3].

Метод сверхкритического водного окисления представляет собой инновационный подход к синтезу оксида алюминия, осуществляемый в условиях сверхкритического состояния воды (температура $>374^{\circ}C$, давление $>22,1$ МПа). В этих условиях вода приобретает уникальные свойства, сочетая характеристики жидкости и газа.

В рамках данного исследования проведены эксперименты по окислению металлического алюминия в суб- и сверхкритических водных средах. Исследования

выполнялись в температурном диапазоне 350–410 °С при времени обработки 60–300 минут.

В результате процесса образуются пористые структуры гидроксида и оксида алюминия. При повышении температуры до 390 °С наблюдается рост удельной поверхности образцов. Дальнейшее увеличение температуры до 410 °С приводит к снижению удельной поверхности из-за образования $\alpha - Al_2O_3$, характеризующегося меньшей площадью поверхности по сравнению с промежуточными фазами.

После прокаливания при 550 °С происходит фазовое превращение оксида алюминия с образованием смеси $\gamma - Al_2O_3$, $\chi - Al_2O_3$ и $\alpha - Al_2O_3$.

Оптимальная температура для получения образцов с высокой удельной поверхностью находится вблизи 390°С, дальнейший нагрев до 410°С способствует формированию $\alpha - Al_2O_3$, что снижает пористость материала. Последующая термическая обработка приводит к полиморфным превращениям оксида алюминия, что может быть использовано для целенаправленного синтеза требуемых модификаций.

Полученные данные позволяют регулировать структурные и текстурные характеристики оксида алюминия в зависимости от условий синтеза, что открывает перспективы для его применения в катализе, адсорбции и материаловедении.

Благодарность

Работа выполнена за счет гранта Академии наук Республики Татарстан, предоставленного молодым кандидатам наук (постдокторантам) с целью защиты докторской диссертации, выполнения научно-исследовательских работ, а также выполнения трудовых функций в научных и образовательных организациях Республики Татарстан в рамках Государственной программы Республики Татарстан «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан». Соглашение №112/2024-ПД.

Список литературы.

1. Ogolo. N., Onyekonwu M.O. //Journal of Oil, Gas and Petrochemical Technology, 2022. V. 9, No. 1. p.8-20.
2. Rajendran, S., Palani, G., Shanmugam, V., Trilaksanna, H., Kannan, K., Nykiel, M., Korniejenko, K., Marimuthu, U. // Adsorption. Molecules, 2023. 28(23), p. 7922.
3. Hami H., Ruba, Eltayef, Emad, Ibrahim, Neda. // Samarra Journal of Pure and Applied Science. 2020. v. 2., p. 19-32.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТАНА НА ФЕРРИТЕ КОБАЛЬТА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ С УЧАСТИЕМ CO₂

И.И. Мишанин^{1,*}, Лукьянов П.С.^{1,2}, Т.В. Богдан^{1,2}, П.А. Чернавский^{1,2}, В.И. Богдан¹

¹ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991 Москва

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва

E-mail: mishanin@ioc.ac.ru*

Окислительное дегидрирование этана с использованием CO₂ в качестве окислителя является перспективным методом получения этилена, позволяющим не только частично решить проблему утилизации парникового газа, но и снизить температуру дегидрирования и избежать коксообразования за счет вовлечения диоксида углерода в реакцию Будуара-Белла. При этом использование сверхкритических условий позволяет снизить диффузионные ограничения, улучшить контроль за селективностью процесса за счет варьирования давления, а также продлить срок службы катализаторы за счет меньшего зауглероживания поверхности.

Ферриты переходных металлов обладают высокой термической стабильностью и способны участвовать в окислительно-восстановительных циклах Me⁺²/Me⁺³ (Me = Co, Fe), что позволяет рассматривать их в качестве перспективных катализаторов в окислительном дегидрировании этана. Ранее в этом процессе с использованием нанесенных на углеродный носитель систем, содержащих в своем составе хромит железа, удалось достичь высокой селективности по этилену (выше 80%) при конверсии этана в 20% [1-3]. В настоящем исследовании предпринята попытка заменить хром на кобальт с целью получения высокоселективного катализатора окислительного дегидрирования этана, способного стабильно работать в сверхкритических условиях. Каталитические эксперименты проводили в проточном стальном реакторе в температурном диапазоне 400-700 °С и давлении до 100 атм. Газовые продукты реакции были проанализированы на хроматографах ЛХМ-80 с детекторами по теплопроводности. В ходе настоящего исследования проанализировано влияние сверхкритических условий в окислительном дегидрировании этана на конверсию этана и селективность образования этилена по сравнению с традиционными экспериментами при атмосферном давлении. С использованием методов РФА, СЭМ, РФЭС и магнитометрии детально охарактеризованы катализаторы до и после реакции.

Список литературы:

1. I.I. Mishanin, T.V. Bogdan, A.V. Smirnov, P.A. Chernavskii, N.N. Kuznetsova, V.I. Bogdan. Mendelev Communications, 33(3):422-424, 2023.
2. I.I. Mishanin, T.V. Bogdan, A.E. Koklin, V.I. Bogdan. Chemical Engineering Journal 446, 137184.
3. I.I. Mishanin, V.I. Bogdan. Mendelev Communications 30 (3), 359-361.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ В СИСТЕМАХ «ФТОРИРОВАННЫЙ ПЭГ-ВОДА-ПРОТИВОИОН-СЖИЖЕННЫЙ ФРЕОН HRC-134A»

Федотов А.М., Бабаин В.А., Мурзин А.А., Николаев А.Ю.

АО «Радиовый институт им. В.Г. Хлопина», 194021, Санкт-Петербург,

e-mail: anikolaev@khlopin.ru

Одним из перспективных направлений развития малоотходных радиохимических технологий является процесс экстракции радионуклидов в среде сжиженных или сверхкритических газов.

В работе рассмотрена экстракция радионуклидов с поверхности хлопчатобумажной ткани системами на основе озон-дружественного фреона HRC-134a, которые включают в свой состав воду, модификатор и противоион в качестве которого использовалась перфтороктановая кислота (ПФОК) с концентрацией 3 г/л.

В качестве модификаторов в исследовании применялись неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ), в состав молекулы которых входят фрагменты полиэтиленгликолей. Рассмотрено влияние фторирования ПЭГ (на примере Zonyl FS-300) на экстракцию радионуклидов в сжиженном фреоне.

Показано, что аналогично процессам в сжиженном CO₂ [1], добавление в состав предлагаемой экстракционной системы воды увеличивает эффективность экстракции радионуклидов в системе на основе сжиженного фреона, (рис. 1). Оптимальная концентрация воды составила 20 г/л.

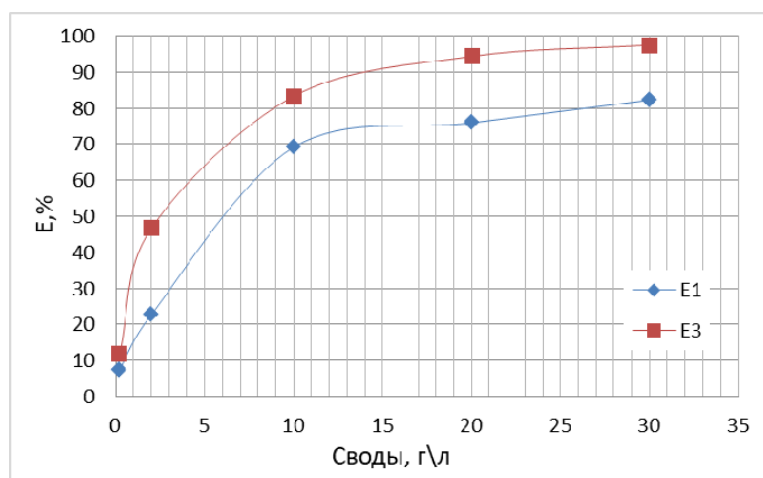


Рис. 1. Влияние концентрации воды на степень извлечения ¹³⁷Cs за один цикл дезактивации E₁ и за три цикла E₃ в системе «вода-перфтороктановая кислота-сжиженный фреон» (60°C, 1,5 МПа, 20 минут)

Изучено влияние различных типов противоионов (таблица 1) на экстракцию цезия в системах «Zonyl FS-300–вода–противоион–сжиженный фреон HRC-134a».

Таблица 1. Результаты исследований по определению влияния противоиона на степень извлечения ^{137}Cs (Zonyl FS-300 8 г/л, вода 12 г/, 60°C, 1,5 МПа, 20 минут)

Противоион, 3 г/л	E ₁ , %
Перфтороктановая кислота	95,0
Перфторбутановая кислота	93,3
Калиевая соль диоктафторамилфосфорной кислоты	79,1
Ди(2-этилгексил)фосфорная кислота	60,1
Aerosol OT	52,7
Пикриновая кислота	52,1
P507	45,5
Сульфонол	31,8
Щавелевая кислота	30,0

Установлено, что применение предложенных компонентов позволяет проводить извлечение продуктов деления урана, продуктов активации и коррозии конструкционных материалов, РЗЭ и трансурановых элементов с поверхности хлопчатобумажных средств индивидуальной защиты в среде сжиженного фреона HRC-134a. Определено, что фторирование ПЭГ не приводит к существенным увеличениям степени извлечения радионуклидов.

Литература:

[1] Шадрин, А.Ю. Особенности экстракции катионов металлов растворами комплексонов в сверхкритическом и жидком диоксиде углерода / А.Ю. Шадрин, А.А. Мурзин, В.А. Бабаин. – Текст : // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика.. – 2007. – Т. 2. – № 3. – С. 57-66.

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ CO₂ ЭКСТРАКЦИЯ ИЗОФЛАВОНОВ ИЗ КУДЗУ (*P. LOBATAE*) И КРАСНОГО КЛЕВЕРА (*T. PRATENSIS*)

Е.Г. Ковалева, С.А.С. Абушанаб, В.А.Шевырин, Н.А. Владимирова, Д.Н. Щербанюк

¹ Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19;

E-mail: e.g.kovaleva@urfu.ru

Известны различные методы выделения биологически активных соединений из растительных источников. Существующие в настоящее время традиционные методы экстракции в большинстве случаев используют токсичные органические растворители, которые негативно влияют не только на окружающую среду, т.е. являются экологически небезопасными, но и могут разрушать биологически активные соединения, изменять их химическую структуру, снижая их эффективность. Одним из наиболее эффективных и экологичных методов экстракции является сверхкритическая флюидная экстракция с применением CO₂ в качестве растворителя (SFE CO₂).

Флавоноиды и изофлавоны как перспективные биологически активные соединения, обладающие антиоксидантной, противоопухолевой и антидиабетической активностями, вызывают интерес у научного сообщества, побуждая к дальнейшему проведению исследований по их выделению и изучению их биологической активности [1].

Целью данного исследования является исследование состава SFE CO₂ экстракта изофлавонов и сравнительный анализ выходов основных изофлавонов, экстрагированных из корней и цветков кудзу (*Rad. et Fl. P. lobatae*)(КК и ЦК) и цветков красного клевера (*Fl. T. pratensis*)(ЦКл) с определением оптимальных условий сверхкритической флюидной экстракции.

Экстракция с использованием сверхкритического диоксида углерода (SC-CO₂) проводилась на установке сверхкритической экстракции под давлением Supercritical Fluid System 24 (GSH). Экстракция проводилась при различных давлениях (100 и 200 бар), температуре 60 °C, в течение 60 и 120 минут, со скоростью потока 20 мл/мин. В качестве сорастворителей использовались либо этанол, метанол. После оптимизации давления и времени для экстракции пяти различных изофлавонов (пуэрарина, дайдзеина, генистеина, формонетина и биоханин А), которые были идентифицированы в экстрактах КК, ЦК и ЦКл в различных ее условиях, была проведена оценка влияния различных растворителя CO₂ и его сорастворителей (этанола или метанола) на выход жидкой фазы. Полученный

объем экстракта был доведен до 5 мл метанолом для последующего анализа методом HPLC-DAD.

Анализ содержания изофлавонов в экстрактах КК, ЦК и ЦКл в различных условиях SFE CO₂ продемонстрировал значительные различия в зависимости от давления и типа соразтворителя. Было найдено, что эффективность SFE CO₂ зависит от растворимости изофлавонов в сверхкритическом CO₂, которая была значительно повышена за счёт применения соразтворителей, таких как этанол и метанол. Повышение давления (до 200 бар) способствует увеличению растворимости изофлавонов в сверхкритическом флюиде, тем самым увеличивая выход целевых веществ (рисунок).

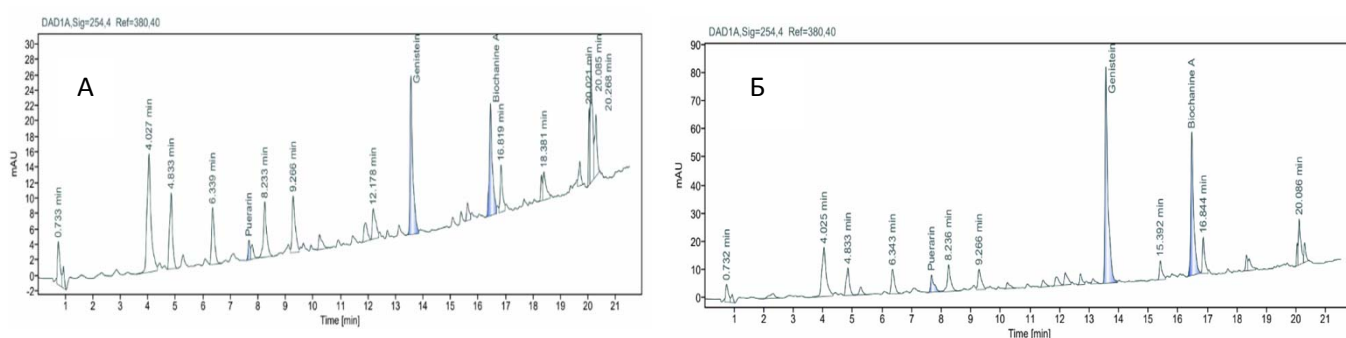


Рисунок – ВЭЖХ-УФ хроматограммы экстрактов цветков кудзу (ЦК), полученных методом SFE CO₂ при двух различных давлениях: А - 100 бар, Б - 200 бар

В КК пуэрарин был идентифицирован при всех условиях экстракции. Его максимальное содержание (0,57 мг/г сырья) было достигнуто при использовании CO₂ с этанолом в качестве соразтворителя и давлении 200 бар. В ЦКл пуэрарин является одним из основных изофлавонов, но он был идентифицирован и демонстрировал значительные выходы только при давлении 200 бар и времени экстракции 60 минут, достигая максимального содержания в экстракте, равного 0,94 мг/г сырья без использования соразтворителей. В экстрактах ЦК наиболее распространенным изофлавоном является генистеин, причем наибольший выход (1,32 мг/г сырья) был достигнут при его экстракции также с использованием этанола как соразтворителя. Общее содержание изофлавонов оказалось максимальным, а именно, 0,97 мг/г сырья, 1,48 мг/г сырья и 0,43 мг/г сырья при экстракции CO₂ с этанолом в качестве соразтворителя, давлении 200 бар и времени экстракции 120 минут, из КК, ЦК и ЦКл, соответственно. Таким образом, наибольший выход изофлавонов был обнаружен в экстракте ЦК. Он в основном был обеспечен высоким содержанием генистеина при абсолютном отсутствии в экстракте формонетина при оптимальных давлении и времени экстракции.

1. Zhou, M. Green Extraction of Polyphenols via Deep Eutectic Solvents and Assisted Technologies from Agri-Food By-Products / M. Zhou, O. A. Fakayode, H. Li // *Molecules*. – 2023. – Vol. 28, №. 19. – P. 6852.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 20-66-47017.

РАСЧЕТ И ПРОЕКТИРОВАНИЕ УСТАНОВОК СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ НА ОСНОВЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ В CHEMCAD

Артемьев А.И., Демкин К.М., Меньшутина Н.В.

Кафедра химического и фармацевтического инжиниринга Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Artemev.a.i@muctr.ru

Сверхкритическая экстракция (СКФЭ) является перспективным методом извлечения биологически активных веществ из растительного сырья, сочетающим высокую эффективность и экологическую безопасность [1]. Однако проектирование и масштабирование установок для СКФЭ требуют точного моделирования процессов, включая термодинамические и массообменные аспекты [2]. Моделирование технологической схемы процесса СКФЭ с использованием программного комплекса ChemCad направлено на оптимизацию параметров процесса и масштабирование оборудования.

В ходе работы была построена технологическая схема процесса СКФЭ. В основе расчета поведения процесса экстракции лежит модель UNIFAC, позволяющая прогнозировать поведение многокомпонентных систем, включающих сверхкритический диоксид углерода и сорастворители (этанол, вода). Модель учитывает термодинамические свойства, фазовые равновесия и коэффициенты активности компонентов, что обеспечивает высокую точность расчетов. На основе материального и теплового баланса проведено моделирование лабораторной установки объемом 250 мл, включающее определение энергетических затрат на работу насосов, теплообменников и экстракторов.

Сопоставление расчетных данных с экспериментальными результатами подтвердило адекватность модели. В частности, показано, что модель UNIFAC точно описывает поведение системы "CO₂ - этанол" в диапазоне температур 313–323 К и давлений 12–20 МПа. Установлено, что увеличение давления до 20 МПа и температуры до 323 К способствует повышению выхода целевых компонентов, таких как стероидные гликозиды и тритерпеновые сапонины. Расчет энергозатрат выявил, что для работы насосов требуется мощность до 200 Вт, а теплообменники потребляют до 1,5 кВт·ч за цикл.

Разработанная модель технологической схемы процесса сверхкритической флюидной экстракции может быть использована для создания энергоэффективных

установок в фармацевтической и пищевой промышленности, обеспечивая высокий выход биологически активных веществ при минимальных энергозатратах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 25-79-00088).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гумеров Ф.М. Суб- и сверхкритические флюидные среды в пищевой, парфюмерной и фармацевтической отраслях промышленности / Гумеров Ф.М., Яруллин Л.Ю., Hung Truong Nam, Сагдеев А.А., Габитов Ф.Р., Каюмова В.А. // Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – Т. 20. № 8. – С. 30-35.
2. Кафаров В.В. Системный анализ процессов химической технологии: основы стратегии / В. В. Кафаров, И. Н. Дорохов, Н. М. Жаворонков; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Изд. 2-е, пер. и доп. – Москва: Издательство Юрайт, 2018. – 499 с. – ISBN: 978-5-534-06991-4.

ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ ГЕКСАН-ИЗОПРОПАНОЛ-АНИЗОЛ И ГЕКСАН-СТЕАРИНОВАЯ КИСЛОТА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Белова В.В., Ловягина М.Р., Степачёва А.А.^{*}, Сульман М.Г., Матвеева В.Г.

Тверской государственный технический университет, г. Тверь

^{}a.a.stepacheva@mail.ru*

Разработка новых химико-технологических процессов требует всестороннего исследования не только с точки зрения кинетики и механизма реакции, но и со стороны термодинамики. Термодинамические данные важны для расчетов тепловых балансов и проектирования оборудования [1].

В последние несколько десятилетий интерес к сверхкритическим жидкостям возрос в связи с их применением в широком спектре отраслей химической промышленности. Сверхкритические флюиды проявляют уникальные свойства, сочетающие преимущества жидкостей и газов, что делает их перспективными для использования в качестве растворителя при экстракции или при проведении химических реакций. Однако для проектирования оборудования при разработке технологических схем, основанных на реакциях, проводимых в среде сверхкритических растворителей необходимо исследование фазовых равновесий в реакционных системах и термодинамические расчеты [2].

Ранее нами были изучены процессы деоксигенации модельных кислородсодержащих соединений (анизола и стеариновой кислоты) для разработки процессов получения жидкого топлива с использованием сверхкритических растворителей. В данной работе проведено экспериментальное исследование зависимости давления насыщенного пара реакционных смесей н-гексан-пропанол-2-анизол и н-гексан-стеариновая кислота в зависимости от температуры и содержания компонентов.

Для изучения фазового равновесия реакционной смеси проводили эксперименты по регистрации давления внутри реактора при увеличении температуры в диапазоне 30-270 °С с регистрацией давления в реакторе с шагом 10 °С. Были получены кривые Р-Т для смесей, состоящих из н-гексана, пропанола-2 (в объемном соотношении 1:2) и анизол с различным содержанием последнего компонента (Рисунок 1), а также н-гексана и стеариновой кислоты с различной концентрацией кислоты (Рисунок 2). На основании полученных данных были рассчитаны термодинамические параметры парожидкостного равновесия (энтальпия, энтропия и изменение энергии Гиббса смешения, а также

термодинамические коэффициенты активности) для смесей с различным содержанием компонентов.

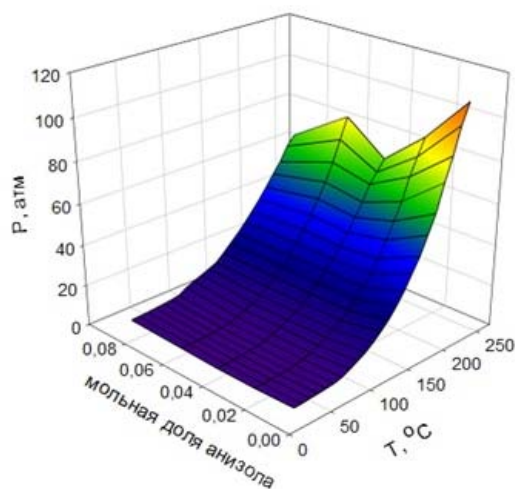


Рисунок 1 – Трехмерная диаграмма для смесей н-гексан-пропанол-2-анизол

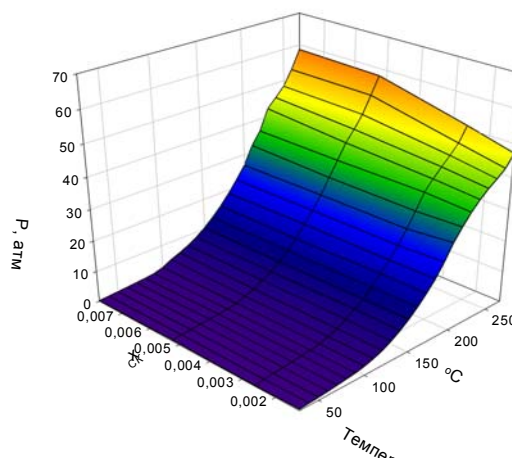


Рисунок 2 – Трехмерная диаграмма для смесей н-гексан-стеариновая кислота

Список источников

- [1] Simeski F., Ihme M. *Nature Communications*. **2023**. 14. 1996.
- [2] Sun P., Hastings J.B., Ishikawa D., Baron A.Q.R., Monaco G. *Journal of Physical Chemistry B*. **2021**. 125 (49). 13494-13501.

СТРУКТУРА СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ (МОДЕЛЬ ИЗИНГА d2)

Баталин О.Ю., Вафина Н.Г.

Институт проблем нефти и газа РАН, Москва

obatalin@ipng.ru

Последние годы выявляются все новые интересные особенности сверхкритического состояния. Линия Видома разделяет сверхкритический флюид на жидко-подобное и газоподобное состояния. Линия Френкеля делит флюид на зоны с квазикристаллической и с газоподобной динамикой; такого рода разделение проводится также в работе [1], где граничная линия определяется на основе несколько иных критериев. Особенно интересно, что в сверхкритической области наблюдается переплетение жидко-подобных и газоподобных микроструктур [2]. В работе авторов [3] предложена модель, где структура сверхкритического флюида представляется как иерархическая смесь жидко- и газоподобных блоков разного масштаба (Two-Phase Hierarchical Model), что позволяет единым образом и с хорошей точностью описать фазовое поведение чистых веществ и смесей во всей области термобарических параметров. Модель конкретизирует структуру околоскритического состояния вещества, что ренормгрупповой подход принципиально не может. Предложенная модель носит теоретический характер, поэтому требует экспериментального подтверждения.

Для этой цели был проведен численный эксперимент. Исследовалась модель Изинга, для которой проводилась генерация конфигураций спинов с использованием метода Монте-Карло (алгоритм Метрополиса на CUDA, алгоритм Вульфа) в интервале температур от очень высоких, где реализуется хаотическое распределение, до критической температуры, где наблюдается рост кластеров спинов одинаковой ориентации. Была выбрана решетка довольно большого размера $L = 2048$, которая позволяет выявить особенности иерархической организации системы спинов, этапы трансформации структуры с приближением к критической точке. На основе пространственного положения спина в конкретной конфигурации спины относились к одному из трех типов. Если спин имеет три и более контакта со спинами той же ориентации, такие кластеры образуют ядро (тип 1). В силу устойчивости ядер большого размера, их неподвижности в околоскритической области, происходит, так называемое, замедление алгоритмов Монте-Карло, когда на шаге переворачивается лишь один спин. Ко второму типу относятся спины, контактирующие со спинами ядра – граничные

спинов. Третий тип спинов – все остальные, находящиеся в основном внутри ядра. Если они меняют ориентацию, то быстро возвращаются в исходное состояние. При уменьшении температуры от очень высоких значений до критической происходит перестройка структуры. Сначала возрастает доля связей между спинами одинакового типа, увеличиваются размеры ядер. Далее при достижении “температуры первой вложенности” внутри этих уже крупных ядер возникают ядра малого размера, имеющие противоположную ориентацию. Затем достигается температура “второй вложенности”, и уже внутри кластеров первой вложенности возникают кластеры противоположной к ним ориентации. Для рассматриваемой решетки $L=2048$ выявлено три иерархических уровня вложенности. Можно ожидать, что с увеличением размера решетки возникает бесконечная система иерархических уровней. Были рассчитаны структурные характеристики иерархической системы спинов модели Изинга. Обсуждается ее соответствие Двухфазной иерархической модели. Показано, что в критической области структуру спинов модели Изинга можно представить системой вложенных друг в друга блоков разного размера, имеющих разную ориентацию спинов.

Исследования выполнялись в рамках государственного задания, тема № 125020501405-1.

1. Prasad V. et al. New phase diagrams with anomalous region, supercritical solid-like state, liquid phase boundary, and Dwi point // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2025. – С. 106644.
2. На М. У. et al. Widom delta of supercritical gas–liquid coexistence // *The journal of physical chemistry letters*. – 2018. – Т. 9. – №. 7. – С. 1734-1738.
3. Batalin O. Y., Vafina N. G. Global transformation of fluid structure and corresponding phase behavior // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2023. – Т. 203. – С. 106081.

УД-29

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЙ КОМПОЗИТНЫЙ БИОМАТЕРИАЛ (КОСТНЫЙ ИМПЛАНТАТ), ПОЛУЧЕННЫЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ И ВАКУУМНОЙ ТЕХНОЛОГИЙ

Максудов Р.Н.¹, Гаврилов А.В.¹, Колсанов В.С.¹, Рагинов И.С.², Егоров В.И.³,
Валиуллин Л.Р.³

¹*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань*

²*«Республиканская клиническая больница» Минздрав РТ, Казань*

³*ФГБНУ «ФЦТРБ-ВНИВИ», Казань*

r.n.maksudov@gmail.com

Целью исследований является получение биосовместимых имплантатов для хирургического восстановления костной ткани. Они представляют собой композитный материал, включающий очищенный недеминерализованный ксеногенный костный матрикс и лекарственное средство. Насыщение трансплантируемого костного матрикса лекарственными препаратами (антибиотиками, стимуляторами регенерации и др.) создаёт локальную концентрацию препарата в 100 и более раз большую, чем при системном приеме этих веществ.

Получение костного имплантата включает следующие стадии:

- многоэтапную очистку недеминерализованных костных образцов КРС, включающую предварительную спиртовую экстракцию, обработку ультразвуком, вакуумирование образца и экстракцию в потоке сверхкритического CO₂;
- импрегнацию в потоке сверхкритического CO₂, модифицированного полярным растворителем в качестве растворителя препарата и транспортирующего потока;
- импрегнацию при давлениях ниже атмосферного (вакуумная пропитка) раствором препарата в полярном растворителе [1].

В настоящей работе представлены результаты вакуумной импрегнации очищенного в потоке СК CO₂ костного матрикса антибиотиком Ванкомицин.

Вакуумная импрегнация очищенного КМ раствором «этанол - Ванкомицин» осуществлялась по методике [2]. Образец вакууммировался в рабочей камере при давлении 1 мм рт. ст. в течение 15 минут для удаления из порового объема КМ атмосферного воздуха. Раствор заливался во вторую камеру, где дегазировался вакуумным насосом. Далее, под действием разности давлений раствор поступал в камеру с образцом КМ, где выдерживался в течение 5 минут при давлении 10-15 мм рт. ст., после

чего производился напуск воздуха до атмосферного давления. По окончании эксперимента раствор вновь перекачивался в камеру с жидкостью, пропитанный образец извлекался из рабочей камеры, дегазировался при атмосферных условиях (испарение этанола) и взвешивался. Описанный цикл повторялся до достижения неизменности веса образца.

Техническим результатом является получение образца композитного имплантата, обеспечивающего пролонгированное высвобождение препарата в зоне имплантации. Испытания полученных образцов проводились на взрослых особях овец. В малоберцовой кости животного формировали дефект диаметром 5 мм., в который вносилась бактериальная культура *Esch. coli* для моделирования остеомиелита. Животным контрольной группы дефект заполняли фрагментом кости после очистки сверхкритическим CO₂, а опытным животным - подобными очищенными фрагментами, импрегнированными ванкомицином. На 50 сутки от начала эксперимента на рентгенограмме контрольного животного виден дефект, заполненный имплантом (рис. 1А), а у опытного животного дефект отсутствует, на его месте видна костная мозоль (рис. 1Б).

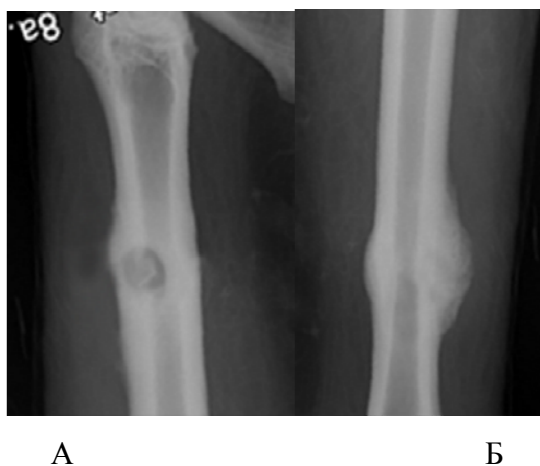


Рис. 1.

1. Игнатьев Н.В., Колсанов В.С., Хузин З.З., Гаврилов А.В., Максудов Р.Н., Рагинов И.С., Аляев В.А. Сверхкритическая и вакуумная импрегнация пористого матрикса лекарственным препаратом / Тезисы докладов XII Научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», 03 – 08 июля 2023 г. г. Тверь, с. 394-397.

2. Гаврилов А.В., Максудов Р.Н., Аляев В.А. Вакуумная импрегнация очищенного костного матрикса лекарственными средствами / Вестник РВО. 2024. №1 (3). С. 97-103.

ВЛИЯНИЕ КЛАСТЕРИЗАЦИИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ

Е.И. Мареев, Н. М. Ашарчук, В.И. Юсупов

*Институт фотонных технологий, Курчатова Комplexa Кристаллографии и
Фотоники, НИЦ «Курчатовский Институт», Москва, Троицк, Россия*

mareev.evgeniy@physics.msu.ru

Используя оптическую диагностику и численное моделирование на основе молекулярной динамики, мы продемонстрировали, что anomальное (немонотонное) поведение физических свойств сверхкритических флюидов (СКФ) в дельте Видома связано с образованием кластеров среднего размера (5-200 молекул в кластере). Такие кластеры обладают наименьшей потенциальной энергией. Оптимальные условия для образования кластеров в дельте Видома обусловлены оптимальным межатомным расстоянием (минимум потенциала двухатомного взаимодействия), а также тем, что в этой области $E_{\text{pot}} \approx E_{\text{kin}}$ [1].

С микроскопической точки зрения, образование квазилинейных кластеров среднего размера приводит к немонотонному поведению нелинейного показателя преломления, скорости звука и эффективности комбинационного рассеяния. Внутри кластеров концентрация молекул близка к жидкой фазе, тогда как вне кластеров она соответствует газовой фазе, что приводит к наблюдаемым экспериментально значительным (до 15 %) флуктуациям плотности. Изолированные линейные кластеры обладают высокой гиперполяризуемостью второго порядка, что приводит к увеличению молекулярного вклада в нелинейный показатель преломления и интенсивность Рамановского рассеяния [2].

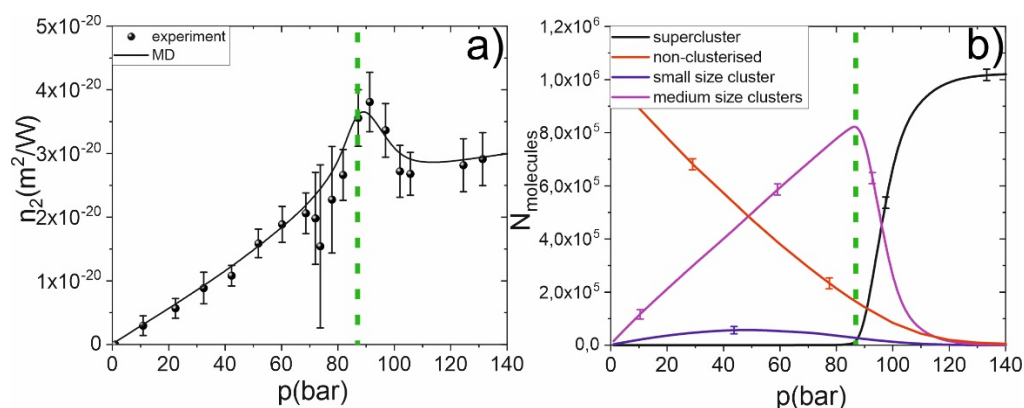


Рис.1. а) Зависимость нелинейного показателя преломления диоксида углерода при температуре 310 К. Пунктиром отмечено давление, соответствующее центру дельты

Видома. b) Зависимость числа молекул диоксида углерода в кластерах от давления при температуре 310 К.

Появление множества линий Видома на диаграмме давление–температура (p-T), каждая из которых связана с определенными физическими свойствами, обусловлено совместным влиянием факторов, специфичных для кластеров, и факторов, связанных с плотностью. Это взаимодействие приводит к расхождению линий Видома и формированию характерной области, известной как дельта Видома.

Литература

1. N. Asharchuk, V. Yusupov, E. Mareev, “Role of clustering in the anomalous properties of supercritical fluids,” *Materials Today*, vol. 82, p. 49-56, 2025, doi: 10.1016/j.mattod.2024.11.008.
2. E. Mareev, N. Minaev, E. Epifanov, I. Tsymbalov, A. Sviridov, and V. Gordienko, “Time-resolved optical probing of the non-equilibrium supercritical state in molecular media under ns laser-plasma impact,” *Opt. Express*, vol. 29, no. 21, p. 33592, 2021, doi: 10.1364/oe.441690.

ОПТИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ ИБУПРОФЕНА В ПРОЦЕССЕ RESS

Семенов Т.А.¹, Епифанов Е.О.¹, Мишаков Г.В.¹, Гарматина А.А.¹, Воробей А.М.^{1,2},

Минаев Н.В.¹, Мареев Е.И.¹

1 – Курчатовский Комплекс Кристаллография и Фотоника, НИЦ «Курчатовский Институт», Москва, Россия.

2 – Институт общей и неорганической химии им. Курнакова РАН, Москва, Россия.

e-mail: physics.letters@yandex.ru

Метод RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions) дает широкие возможности экспериментатору по управлению процессом микронизации веществ, позволяя создавать частицы размером от десятков нанометров до сотен микрон, путем выбора сверхкритического растворителя, термодинамических условий в сверхкритическом (СК) реакторе, геометрии сопла и т.д. [1]. Поиск оптимальных условий для генерации частиц с заданными параметрами требует in-situ методики мониторинга этого процесса. В данной работе показана in-situ оптическая диагностика субмикронных частиц ибупрофена в процессе RESS.

In-situ оптическая диагностика проводилась методом регистрации индикатриса рассеяния зондирующего излучения в струе частиц. Рассеянное излучение синего (450 нм) диодного лазера (2 Вт) передавалось на ФЭУ с помощью подвижного волоконного зонда. Обработка полученных индикатрис рассеяния производилась с помощью программного пакета, основанного на решении задачи Ми рассеяния плоской электромагнитной волны на сферических частицах.

Проведен оптический мониторинг наночастиц в RESS ибупрофена для различных сверхкритических параметров давления ($P = 80, 130$ и 200 бар), температур ($T = 310, 320, 330$ К). Обнаружено, что только для ограниченных сверхкритических условий в реакторе 130 и 200 бар при температуре 310 К модельные расчеты индикатрис приближались к эксперименту. Post-mortem диагностика размеров показала, что вне этих условий формируются вытянутые кристаллы размером в десятки мкм. Оптимальными сверхкритическими условиями для получения субмикронных частиц (лог-нормальное распределение со средним диаметром $m = 640$ нм и дисперсией $v = 2800$ нм) оказались $P = 130$ бар и $T = 310$ К. С увеличением давления в 1.5 раза со 130 до 200 бар при $T = 310$ К средний диаметр частиц растет линейно в 1.5 раза.

Работа поддержана грантом РНФ № 23-79-10188.

ВРЕМЯРАЗРЕШЕННАЯ ОПТИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА АКТИВАЦИИ СМЕСИ CO_2 И H_2 ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРОМ В РЕАКТОРЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Н.В. Минаев¹, Е.И. Мареев¹, Е.О. Епифанов¹, А.А. Гарматина¹, Д.В. Васькова¹,

В.И. Богдан^{1,2,3}

¹НИИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: minaevn@gmail.com

В настоящее время лазерное излучение является универсальным инструментом, которое может выступать как в роли диагностического инструмента для определения структуры, концентрации и химического состава вещества с фемтосекундным временным и субмикронным пространственным разрешением, так и для осуществления «силового» воздействия, позволяя локально добиться сверхвысоких давлений (вплоть до ТПа) и температур (вплоть до 10^5 К). Синхронизация силового и диагностического воздействия позволяет локально инициировать химические реакции, а затем производить диагностику динамики их протекания с фемтосекундным временным разрешением [1, 2]. Особый интерес вызывает возможность использования этого инструментария для инициирования и диагностики начальных элементарных стадий каталитических реакций, и, особенно, с субстратами в сверхкритическом состоянии.

Целью настоящей работы является разработка и апробация метода определения достигаемых термодинамических параметров и диагностики протекания физико-химических процессов, при воздействии лазерным излучением в объеме реактора высокого давления со смесью CO_2 и H_2 .

В работе используется модульная оптическая система реакторов высокого давления, «силовой» фемтосекундный лазерный источник ТЕТА-20 (Авеста-Проект, Троицк, Москва, Россия), импульсные лазеры с наносекундной длительностью импульса Tech-527 и DTL-419QT (Лазер-компакт, Москва, Россия), набор волоконных спектрофотометров на различные диапазоны длин волн, а также источником суперконтинуума SCLS-NS-UV (НПО СОЛИТОН, Троицк, Москва, Россия), которые были синхронизированы между собой с помощью оригинальной системы задержек.

С помощью разработанной системы разрабатывается методика комплексной оптической диагностики процесса лазерного воздействия на субстраты каталитического

акта и Fe-нанесенные катализаторы, располагаемые в объеме реактора высокого давления путем регистрации спектров поглощения, спектров комбинационного рассеяния и других данных во время разрешенном режиме. Полученные результаты и разработанный инструментарий будет использован для комплексной диагностики и контроля плазменно-химических и каталитических реакций с участием сверхкритического диоксида углерода и молекулярного водорода.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-79-20057, <https://rscf.ru/project/25-79-20057>.

Список литературы.

1. Epifanov, E. O., Asharchuk, N. M., Khmelenin, D. N., Trofimov, I. V., Rybaltovsky, A. O., Mishakov, G. V., Semenov, T. A., Minaev, N. V., & Mareev, E. I. (2024). Dynamics of Submicron Gold Particle Formation during Laser Ablation in Supercritical Carbon Dioxide. Russian Journal of Physical Chemistry B, 18(8), 1948–1957.
<https://doi.org/10.1134/S1990793124030047>
2. Mareev, E., Minaev, N., Epifanov, E., Tsymbalov, I., Sviridov, A., & Gordienko, V. (2021). Time-resolved optical probing of the non-equilibrium supercritical state in molecular media under ns laser-plasma impact. Optics Express, 29(21), 33592.
<https://doi.org/10.1364/OE.441690>

ПРОЦЕСС МИКРОНИЗАЦИИ ЭРИТРОМИЦИНА С ПОМОЩЬЮ БЫСТРОГО РАСШИРЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО РАСТВОРА

А.Ю. Кислинская, П.Ю. Цыганков, Я.В. Парфильева, Н.В. Меньшутина

ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

Методы микронизации с использованием сверхкритического флюида (СКФ) активно исследуются и применяются при формировании нано- и микрочастиц для электронных устройств, углеродных материалов, катализаторов, активных фармацевтических субстанций (АФС) [1]. Получение микро- и наночастиц АФС является одним из перспективных решений проблемы их низкой скорости растворения и низкой биодоступности. Среди процессов сверхкритической микронизации технология быстрого расширения сверхкритических растворов (RESS, англ. – rapid expansion of supercritical solutions, сокращенно) основана на использовании растворяющей способности сверхкритического флюида в зависимости от его плотности. При этом изменяя свойства СКФ варьированием давления и температуры возможно получать частицы АФС заданного размера, что является важным при разработки лекарственных препаратов [2].

В данной работе в качестве микронизируемого вещества использовался эритромицин, представляющий собой широко используемый макролидный антибиотик, малорастворимый в воде [3]. На рисунке 1 представлены данные зависимости растворимости эритромицина в сверхкритическом диоксиде углерода в зависимости от давления и температуры [4]. Откуда следует, что при давлении ниже 20,2 МПа при постоянных давлениях растворимость эритромицина увеличивается с уменьшением температуры, что связано с увеличением плотности диоксида углерода.

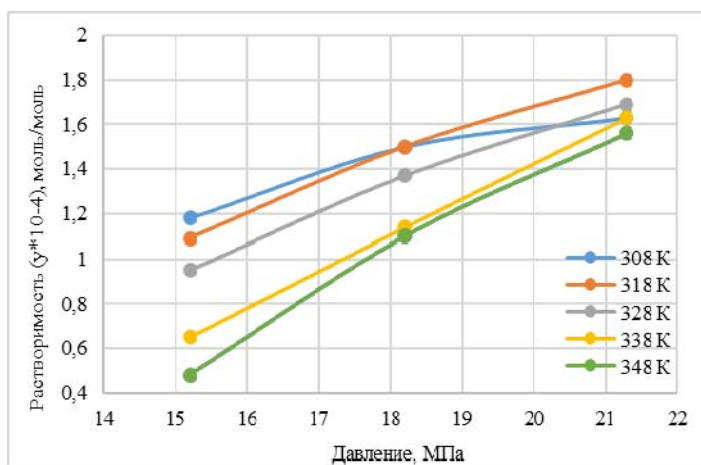


Рисунок 1 – График зависимости растворимости эритромицина в сверхкритическом диоксиде углерода при давлении 15,2-21,2 МПа и 308-348 К

В данной работе для проведения экспериментов по микронизации эритромицина с помощью процесса RESS были выбраны следующие параметры: температура 308-328 К и давление 16-20 МПа. Размер полученных частиц определялся методом динамического светорассеяния на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). В результате процесса RESS были получены наночастицы в диапазоне от 55 до 436 нм. Наименьший размер частиц (55 нм) был получен при 308 К и 20 МПа, что соответствует наибольшей растворимости эритромицина в СК-СО₂.

Таким образом, при уменьшении температуры и увеличении давления увеличивается растворимость эритромицина в СК-СО₂ и, следовательно, увеличивается степень перенасыщения, что приводит к уменьшению размера частиц в ходе распыления. В дальнейших исследованиях будут проведены эксперименты при большем диапазоне давлений и температур для определения влияния этих параметров, а также плотности и растворимости на характеристики получаемых частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научной темы FSSM-2025-0007

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumar R. et al. A critical review on the particle generation and other applications of rapid expansion of supercritical solution //International Journal of Pharmaceutics. – 2021. – V. 608. – P. 121089.
2. Knez Ž. et al. Industrial applications of supercritical fluids: A review //Energy. – 2014. – V. 77. – P. 235-243.
3. Институт фармакопеи и стандартизации в сфере обращения лекарственных средств. – Москва. – URL: <https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-15/2/2-1/eritromitsin/?ysclid=mbcp66h6wy885703707> (дата обращения 29.05.2025 г.)
4. Asiabi H. et al. Solubilities of four macrolide antibiotics in supercritical carbon dioxide and their correlations using semi-empirical models //The Journal of Supercritical Fluids. – 2015. – V. 104, P. 62-69.

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ГИДРОХЛОРИДА
ЛЕВОФЛОКСАЦИНА В СМЕСЯХ CO₂-РАСТВОРИТЕЛЬ И ЕГО
МИКРОНИЗАЦИЯ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АНТИСОЛЬВЕНТНОГО
ОСАЖДЕНИЯ**

Воробей А.М.*¹, Зуев Я. И.¹, Костенко М. О.¹, Рубцов Я. П.^{1,2}, Паренаго О. О.¹

¹ *Лаборатория сверхкритических флюидных технологий, ИОНХ РАН, Москва, Россия*

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

vorobei@supercritical.ru

Сверхкритическое антисольвентное осаждение (SAS – Supercritical AntiSolvent precipitation) является одним из перспективных методов микронизации. Характеристики частиц (морфология, распределение частиц по размеру, степень кристалличности и др.), получаемых методом SAS, напрямую задаются локальной степенью пересыщения при смешении антирастворителя и раствора микронизируемого вещества. Причём локальная степень пересыщения определяется как термодинамической растворимостью субстанции в смесях CO₂-растворитель, так и факторами, влияющими на гидродинамику смешения потоков. К последним можно отнести, в частности, вязкость смесей растворитель – CO₂. В настоящей работе в качестве модельного объекта исследования был выбран гидрохлорид левофлорксацина, который является широко используемым антибактериальным препаратом фторхинолонового ряда. Работа состояла из трёх основных частей. В первой части работы исследовали растворимость левофлорксацина в различных смесях CO₂-растворитель. Во второй – проводили измерение вязкости смесей CO₂-растворитель при варьировании давления и состава смесей. В третьей, исследовали влияние параметров SAS на морфологию и размер частиц левофлорксацина, в том числе с учётом данных по его растворимости в различных смесях CO₂-растворитель, а также вязкости этих смесей.

Для измерения растворимости в многокомпонентных флюидах, был использован метод, основанный на совмещении сверхкритического антисольвентного осаждения и УФ-спектроскопии. Реализация метода включает в себя проведение SAS с пробоотбором и последующим анализом полученного насыщенного раствора микронизируемой субстанции с помощью ультрафиолетовой спектроскопии, которая позволяет построить кривые поглощения и точно определить концентрацию микронизируемого вещества. Полученная концентрация напрямую связана с растворимостью вещества в многокомпонентном флюиде, что позволяет количественно оценить этот параметр.

Для получения искомых значений вязкости смесей использовали подход, основанный на применении сверхкритического флюидного хроматографа. В основе подхода лежит расчёт вязкости через одну из форм закона Дарси. Он позволяет представить вязкость флюида, протекающего через пористую среду, как функцию от градиента давления вдоль направления потока. Эксперимент проводили на установке, собранной на основе сверхкритического флюидного хроматографа Waters Acquity UPC², модифицированного прецизионным расходомером, вспомогательными датчиками давления и жидкостным термостатом, что позволяло тщательно контролировать параметры эксперимента.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 25-23-00204. Исследования по сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазовому анализу выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

УСТАНОВКА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА RESS С ОПТИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ КОНТРОЛЯ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ В РЕАЛЬНОМ ВРЕМЕНИ

Епифанов Е.О.¹, Мишаков Г.В.¹, Гарматина А.А.¹, Минаев Н.В.¹, Мареев Е.И.¹,

Воробей А.М.², Семенов Т.А.¹

1 - НИЦ «Курчатовский институт» Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, Москва, Троицк, rammic0192@gmail.com

2 - Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН

В данной работе проведена апробация установки для проведения процесса RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions) субмикронных частиц на примере ибупрофена с in-situ оптической диагностикой. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. В качестве сверхкритического растворителя выступал CO₂. Установка включает ключевые элементы: 1) модульный реактор ($V_p = 75 \text{ см}^3$) рассчитанный на давления до 400 бар и температуры до 80 °C со смотровыми окнами и портами для ввода/вывода среды; 2) канал распыления с соплом с микроканалом ($\approx 0.1 \text{ мм}$), оснащённый быстродействующими пневмоклапанами (время срабатывания $\approx 200 \text{ мс}$), управление клапанами реализовано на блоке управления собственной разработки, обеспечивающей синхронизацию приборов регистрации оптической диагностики; 3) система термостатирования с индивидуальными нагревателями и датчиками температуры для реактора, канала и сопла, которая гарантирует стабильность температуры с точностью $\pm 1 \text{ °C}$; 4) вакуумная камера напуска ($V_n = 400 \text{ см}^3$), подключенная к форвакуумному насосу. Вакуумная камера оснащена: держателем для подложек для сбор образцов частиц, скоростной камерой для наблюдения за сверхзвуковой струёй, окнами для ввода/вывода зондирующего лазерного излучения (455 нм, 1.6 Вт), подвижным оптоволоконным зондом для in-situ регистрации индикатрисы рассеяния частиц. Обработка индикатрис рассеяния производилась с помощью программного пакета, основанного на решении задачи Ми, что позволяло подобрать распределение частиц по размерам [1].

Работа поддержана грантом РНФ 23-79-10188.

Литература

[1] Semenov T. A. et al //Laser Physics Letters. – 2022. – Т. 19. – №. 9. – С. 095401.

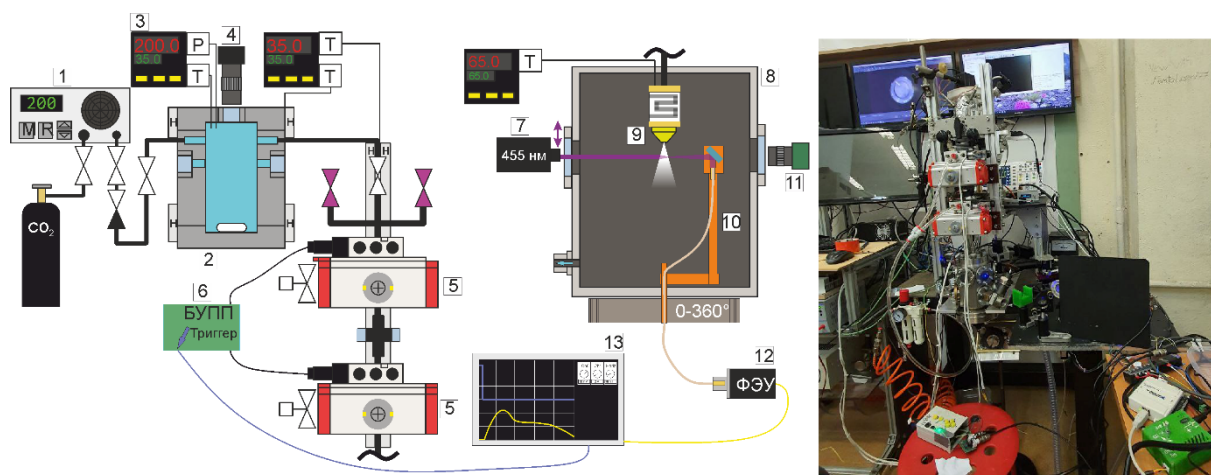


Рисунок 1. Схема и фотография установки. 1 – ск-насос, 2 – реактор высокого давления, 3 – контроллеры/регуляторы температуры и давления, 4 – камера для наблюдения, 5 – пневмоприводы с кранами высокого давления, 6 – блок управления пневмоприводами с синхронизацией ФЭУ, 7 – лазер, 8 – вакуумная камера, 9 – сопло с нагревателем, 10 -система сбора рассеянного света, 11 – скоростная камера, 12 – ФЭУ, 13 – ПК с осциллографом.

**ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ АЦЕТОНА ИЗ ЕГО ВОДНОГО РАСТВОРА С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭТАНА В КАЧЕСТВЕ ЭКСТРАГЕНТА
В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ**

Зарипов З.И., Усманов Р.А., Аетов А.У., Гумеров Ф.М.

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

E-mail: aetovalmaz@mail.ru

В работах [1, 2] на примере таких важных задач, как утилизация промышленных водных стоков и отработанных древесных железнодорожных шпал, а также вытеснение третичной нефти сжатыми газами, обосновывается предпочтительность сверхкритического флюидного (СКФ) экстракционного процесса применительно к бинарным системам I–II типов фазового поведения в сопоставлении с теми же системами, но с разрывной критической кривой. В качестве объекта изучения в настоящей статье выступает водный раствор ацетона, применительно к которому целевая компонента, коим является ацетон проявляет тот самый I–II тип фазового поведения для выбранного к исследованию экстрагента, коим является этан. Содержание ацетона в водном растворе (3,5 масс.%) отвечает его содержанию в промышленном водном стоке ПАО «Казаньоргсинтез».

При исследовании процесса СКФ экстракционного извлечения ацетона из его водного раствора с использованием в качестве экстрагента этана использованы:

- ацетон марки ЧДА с содержанием основного вещества не менее 99,85 % об. ($n_D^{20} = 1,359$; $\rho_4^{25} = 789,2$ кг/м³), АО «Вектон»;
- вода, полученная в стеклянном бидистилляторе типа БС ($n_D^{20} = 1,332$; $\rho_4^{25} = 997,1$ кг/м³);
- этан чистый марки 2.5 с содержанием основного вещества не менее 99,5 (об.%), ООО «БК Групп».

В работе [3] приведено подробное описание схемы экспериментальной установки, предназначенной для осуществления СКФ экстракционного процесса и представлена методика проведения исследований.

Результаты экспериментального исследования процесса СКФ экстракционного извлечения ацетона из его водного раствора с использованием этана приведены в таблице

Таблица 1 - Условия осуществления и результаты СКФ экстракционного извлечения ацетона из его водного раствора с использованием этана

Т, К	Р, МПа	V _о , мл	C _о , масс. %	τ, мин	Δm, масс. %
323,15	6,0	30	3,5	3	40,48
323,15	6,0	30	3,5	3	37,52
323,15	9,0	30	3,5	4	10,95
323,15	9,0	30	3,5	3	9,90
323,15	10,0	30	3,5	3	14,95
323,15	15,0	30	3,5	3	36,00

Для случаев переноса массы в режиме равновесной растворимости в рамках СКФ экстракционного процесса для систем I-II типов фазового поведения не только можно, но и нужно ограничиться лишь узким диапазоном, причем самых низких (не энергозатратных) для СКФ области состояния значений давления вблизи его критического значения ($P_{кр}$) соответствующей бинарной смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №22-19-00117-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Gumerov F. M. Additional condition for the efficiency of the supercritical fluid extraction process / F. M. Gumerov, V. F. Khairutdinov, Z. I. Zaripov // Theor. Found. Chem. Eng. – 2021. – Vol. 55, No. 3. – P. 273–285.
- [2] Gabitova A. R. Modeling and Technical and Economic Analysis of Supercritical Fluid Methods for Industrial Wastewater Treatment of «Kazanorgsintez» PJSC in Relation to Model Runoff / A. R. Gabitova, A. U. Aetov, Z. I. Zaripov [et al.] // Ecology and Industry of Russia. – 2025. – Vol. 29, No. 2. – P. 42–48.
- [3] Phan Q. Phase Equilibria of Benzyl Alcohol with Carbon Dioxide and Propane / Q. Phan, S. V. Mazanov, R. R. Nakipov [et al.] // Tech. Phys. – 2024. – Vol. 69, No. 10. – P. 2507–2509.

ПОДОБИЕ ПРОЦЕССА ФИЛЬТРАЦИИ СИСТЕМЫ «УГЛЕВОДОРОД-СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ФЛЮИД» В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ РАЗЛИЧНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Радаев А.В.¹, Сабирзянов А.Н.², Закиев И.Д.²

¹ ФГАО ВО АГТУ «Высшая школа нефти»

² ФГБОУ ВО «КНИТУ»

Автором разработана математическая модель процесса нестационарной фильтрации системы «углеводород-сверхкритический флюид» в однородной пористой среде в широком интервале давлений и температур, методом масштабных дифференциальных уравнений математической модели получено критериальное уравнение обобщающее результаты экспериментальных исследований по растворимости сверхкритических флюидов в углеводородах различной вязкости и динамической вязкости углеводородов, насыщенных сверхкритическими флюидами.

На плакатах 3-7 представлены схемы экспериментальных стендов для исследования растворимости сверхкритических флюидов в углеводородах в интервале давлений до 14 МПа, температур до 473 К, динамической вязкости углеводородов, насыщенных сверхкритическими флюидами, в интервале давлений до 40 МПа, температур до 473 К, основные системы и узлы экспериментальных установок. Методика проведения экспериментов по исследованию растворимости сверхкритических флюидов в углеводородах, динамической вязкости систем «углеводород-сверхкритический флюид» и количества вытесненного из пористой среды углеводорода основана на использовании уравнений материального баланса, приведенных на плакатах 8,9.

На плакатах представлены результаты исследований растворимости сверхкритического CO₂ в керосине и трансформаторном масле в интервале давлений до 14 МПа, температур 333 К и результаты исследований динамической вязкости керосина и трансформаторного масла, насыщенных сверхкритическими CO₂ в интервале давлений до 24 МПа, температур до 333 К.

Показано, что увеличение температуры в системе «углеводород-сверхкритический флюид» приводит к снижению растворимости сверхкритического флюида в углеводороде, увеличение давления приводит к увеличению растворимости сверхкритического CO₂ в углеводородах. Автором проведен расчет капиллярного давления в системе «углеводород-сверхкритический флюид», который показал снижение капиллярного давления и снижение отношения капиллярного давления к давлению в системе. Вследствие этого с

увеличением давления и снижением капиллярного давления при растворении диоксида углерода происходит переход системы «углеводород-сверхкритический флюид» в однофазное состояние.

Показано, что с увеличением давления динамическая вязкость керосина и трансформаторного масла увеличивается, вязкость углеводородов, насыщенных сверхкритическим CO₂, с увеличением давления снижается. Так, на плакате 13 показано, что с увеличением давления динамическая вязкость трансформаторного масла снижается с 38 мПа*с до 9 мПа*с на изотермах 313 и 333 К.

Показано, что с увеличением давления количество вытесненного углеводорода из пористой среды сверхкритическим CO₂ увеличивается, что связано с увеличением растворимости сверхкритического CO₂ с увеличением давления. Выявлено, что на изотерме 313 К при давлении выше 11 МПа количество вытесняемого углеводорода не изменяется в пределах погрешности эксперимента при снижении проницаемости пористой среды с 0,18 до 0,038 мкм².

Разработаны методики описания растворимости сверхкритического CO₂ в углеводородах и динамической вязкости углеводородов, насыщенных сверхкритическими флюидами, приведенные на плакатах 14, 16. Результаты описания приведены на плакатах 15, 17. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от расчетных не превышает 10,2 %.

Математическая модель процесса нестационарной фильтрации системы «углеводород-сверхкритический флюид» в однородной пористой среде в широком интервале давлений и температур разработана с учетом допущений, представленных на плакате 18. Математическая модель решена численно методом IMPES, результаты численного решения представлены на плакате 22.

Разработано обобщающее уравнение, позволяющее описать результаты исследований по растворимости обобщающее результаты экспериментальных исследований по растворимости сверхкритических флюидов в углеводородах различной вязкости и динамической вязкости углеводородов, насыщенных сверхкритическими флюидами.

ПРИМЕНЕНИЕ g-C₃N₄ В РЕАКЦИЯХ ФОТООКИСЛЕНИЯ В СРЕДЕ СК-CO₂

Иванова Е.А., Меркулов В.Г., Жарков М.Н.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: elizaveta.an.ivanova@gmail.com

Графитоподобный нитрид углерода (g-C₃N₄) приобрел широкую популярность среди исследователей в последнее время как перспективный безметалльный полупроводниковый гетерогенный фотокатализатор. Он легко синтезируется из доступных прекурсоров, например, меламина, тиомочевины или цианамиды. Является термически и химически стабильным, с величиной запрещенной зоны 2.7 eV, что позволяет проводить реакции в видимом свете.

Были получены различные образцы фотокатализатора g-C₃N₄ по известным литературным методикам, которые были опробованы на модельных реакциях окисления молекулярным кислородом бензилового спирта (**1a**) и тианизолола (**4a**) в среде сверхкритического диоксида углерода (ск-CO₂) (Схема 1). Для процесса окисления бензилового спирта (**1a**) наиболее эффективным оказался катализатор deg-gC₃N₄ (получен термолизом смеси меламина и диэтиленгликоля), а для окисления тианизолола (**4a**) — m-gC₃N₄ (получен термолизом предварительно обработанной смеси меламина и тиомочевины). Молекулярный кислород практически неограниченно растворим в среде ск-CO₂, что позволяет проводить данные процессы эффективно и безопасно с большими концентрациями O₂.

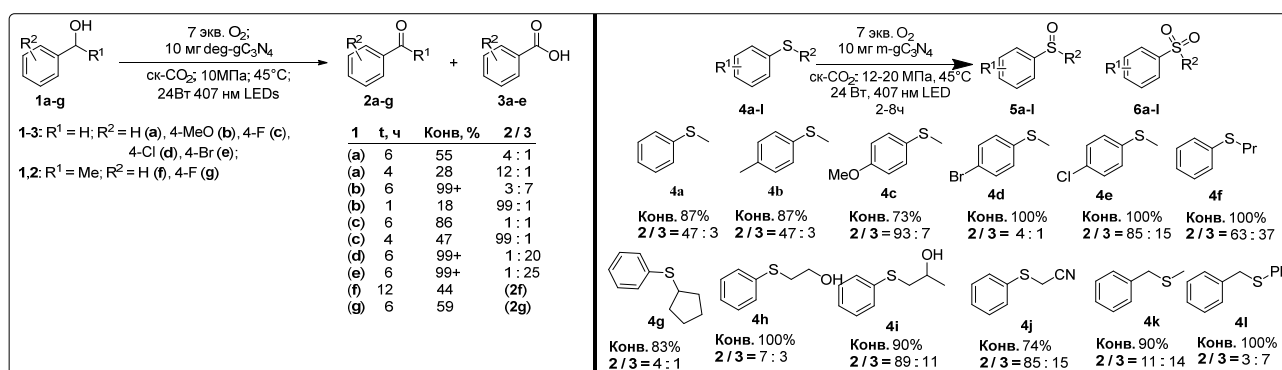


Схема 1. Окисление бензиловых спиртов и тианизолола и его производных.

Известно, что частицы гетерогенных фотокатализаторов способны агломерировать, тем самым нарушая воспроизводимость и искажая результаты опытов. Для решения данной проблемы были получены пористые композитные материалы — силикатные аэрогели с иммобилизованным в их матрице m-gC₃N₄ (gC₃N₄/АГ) (Рисунок 1, 2).



Рисунок 1. Полученные образцы
аэрогелей



Рисунок 2. Применение аэрогеля в
реакции окисления
алкиларилсульфидов

Данные каталитические системы были применены для окисления различных производных тианизол в среде ск-СО₂ (Схема 2). Проведение реакций в среде ск-СО₂ позволяет сохранить 3D структуру аэрогеля. Полученные композиты можно использовать многократно без потери эффективности не менее 6 раз (Рисунок 3).

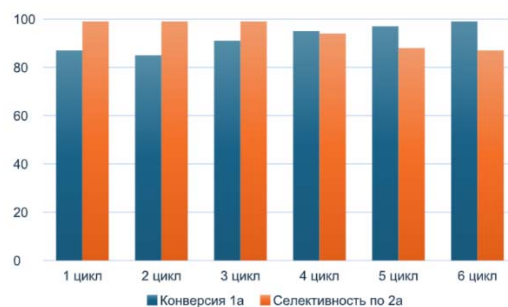
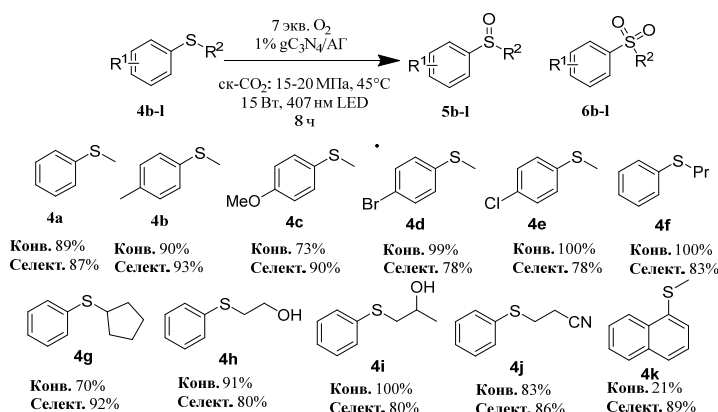


Схема 2. Применение композита для окисления
производных тианизол

Рисунок 3. Результаты рециклизации
композита

Разработанный фотокаталитический подход открывает путь к высокоэффективным, экономически выгодным и экологически безопасным процессам окисления органических веществ в среде ск-СО₂

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-73-00071).

КОНВЕРСИЯ АЦЕТОНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ НА CoFe_2O_4 Абарина В.А.,¹ Мащенко Н.В.,¹ Богдан Т.В.,^{1,2} Богдан В.И.^{1,2}¹Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия²Институт органической химии Российской академии наук, Москва, Россия ¹ФГБУН

институт органической химии им. Н. Д. Зелинского,

Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: vera2006av@yandex.ru

Феррит кобальта CoFe_2O_4 является магнитным материалом с широкими перспективами применения благодаря большой магнитной анизотропии, умеренной намагниченности насыщения, высоким удельным электрическим сопротивлением, химической стабильностью и механической твердостью [1]. В последнее время феррит кобальта привлекает особое внимание как источник активного кислорода в катализе [2] и фотокатализе [3]. Ранее нами установлено, что использование сверхкритических условий позволяет избегать закоксования поверхности катализатора и позволяет повысить производительность катализатора на длительное время. Так катализаторы на основе станнатов кальция показали свою эффективность в каталитической конверсии ацетона, изопропанола и этанола в сверхкритических условиях [4-6].

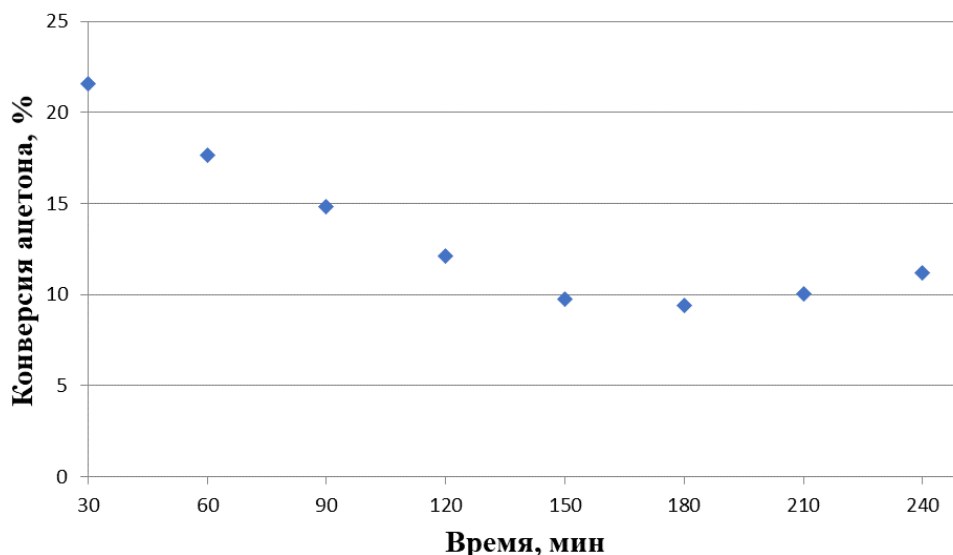


Рисунок 1. Зависимость конверсии ацетона от времени.

Целью данной работы является синтез, определение физико-химических свойств феррита кобальта с целью использования его как катализатора конверсии ацетона в сверхкритических условиях.

Синтезированный феррит кобальта с последующей кальцинированием при 1000°C проявил активность в реакции конденсации ацетона при 400°C и 120 атм (рис. 1). Можно заметить, что начальная конверсия ацетона составляет более 20%, которая снижается за 3 часа экспозиции до 10%. Затем незначительно активность катализатора повышается.

1. B.J. Rani, M. Ravina, B. Saravanakumar, G. Ravi, V. Ganesh, S. Ravichandran, R. Yuvakkumar. Ferrimagnetism in cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles. *Nano-Structures & Nano-Objects* 14 (2018) 84–91 <https://doi.org/10.1016/j.nanos.2018.01.012>
2. C. Liu, W. Tang, R. Zhang, S. Abuelgasim, C. Xu, A. Abdalazeez. Co₃O₄ and CoFe₂O₄ as oxygen carriers in straw char on solid-solid and gas-solid reactions behavior during chemical-looping gasification for hydrogen-rich syngas production. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 13 (2025) 115799 <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.115799>
3. M.A.P. Cechinel, J.L. Nicolini, P.M. Tápia, E.A.C. Miranda, S. Eller, T.F. Oliveira, F. Raupp-Pereira, O.R.K. Montedo, T.B. Wermuth, S. Arcaro. Cobalt Ferrite (CoFe₂O₄) Spinel as a New Efficient Magnetic Heterogeneous Fenton-like Catalyst for Wastewater Treatment. *Sustainability* 2023, 15, 15183. <https://doi.org/10.3390/su152015183>
4. Богдан Т.В., Саварец А.Р., Машченко Н.В., и др. Станнаты кальция и магния в каталитической конверсии изопропилового спирта в сверхкритических условиях // Известия Академии наук. Серия химическая. 2024. Т. 73, № 5. С. 1165-1175.
5. Bogdan T.V., Koklin A.E., Mashchenko N.V., Bogdan V.I. Conversion of ethanol over calcium stannate catalyst under supercritical conditions // *Mendeleev Communications*. 2024. Vol. 34, № 2. P. 218-220.
6. Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мишин И.В., и др. Формирование кристаллической фазы CaSnO₃ при каталитической альдольной конденсации ацетона в сверхкритических условиях // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. № 9. С.1930–1939.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂ НА Fe-НАНЕСЕННЫХ НА УГЛЕРОДНЫЙ НОСИТЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРАХ

Д.В. Васькова¹, А.Е. Коклин^{1,2}, Т.В. Богдан^{1,2}, Н.В. Минаев¹, В.И. Богдан^{1,2}

¹ НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

² Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: darinavaskova@mail.ru, vibogdan@gmail.com

Гидрирование CO₂ молекулярным водородом представляет значительный научный и практический интерес. С одной стороны, данный процесс рассматривают как способ уменьшения выбросов углекислого газа в атмосферу, с другой стороны – как источник углерода для получения химически ценных веществ и компонентов моторных топлив. Работа является продолжением серии наших работ по каталитической конверсии диоксида углерода [1–4]. Целью данной работы являлось исследование влияния промотирующих добавок калия к железосодержащему катализатору и условий проведения процесса.

Эксперименты проводили при температуре 400 °С, давлении 1 и 85 атм; соотношение CO₂:H₂ = 1:1, общая скорость подачи реагентов 4800 см³·ч⁻¹·Г_{кат}⁻¹. В качестве носителя использовали синтетический углеродный материал Сибунит.

При атмосферном давлении единственным продуктом на всех изученных катализаторах является монооксид углерода. Образование СО происходит по обратной реакции водяного газа (CO₂ + H₂ ↔ СО + H₂O). При повышенном давлении катализаторы Fe/C и FeK/C способствуют протеканию процесса Фишера-Тропша с образованием углеводородов C₁–C₁₂.

Использованные катализаторы изучены методами РФА, ПЭМ и *in situ* магнитометрии. Полученные данные показывают, что фаза магнетита (Fe₃O₄) присутствует во всех катализаторах. На поверхности экспонированного в реакции Fe-нанесенного катализатора, непромотированного или промотированного калием, найден, помимо фазы магнетита, карбид Хэгга χ-Fe₅C₂. Образование карбида железа установлено методами *in situ* магнитометрии и мессбауэровской спектроскопии. Карбид железа является активной фазой синтеза углеводородов. В случае катализаторов Fe/C и FeK/C образование карбидов железа происходит как при активации, так и в процессе гидрирования CO₂.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-79-20057, <https://rscf.ru/project/25-79-20057/>.

Литература

1. Pokusaeva Y.A., Koklin A.E., Lunin V.V., Bogdan V.I. CO₂ hydrogenation on Fe-based catalysts doped with potassium in gas phase and under supercritical conditions. // *Mendeleev Commun.* 2019. Vol. 29. P. 382–384.
2. Bogdan V.I., Pokusaeva Y.A., Koklin A.E., Savilov S.V., Chernyak S.A., Lunin V.V., Kustov L.M. Carbon Dioxide Reduction with Hydrogen on Carbon-Nanotube-Supported Catalysts under Supercritical Conditions // *Energy Technol.* 2019. Vol. 7. No. 1900174.
3. Chernyak S.A., Ivanov A.S., Stolbov D.N., Maksimov S.V., Maslakov K.I., Chernavskii P.A., Pokusaeva Y.A., Koklin A.E., Bogdan V.I., Savilov S.V. Sintered Fe/CNT framework catalysts for CO₂ hydrogenation into hydrocarbons // *Carbon.* 2020. Vol. 168. P. 475–484.
4. Bogdan T.V., Koklin A.E., Mishanin I.I., Chernavsky P.A., Pankratov D.A., Kim O.A., Bogdan V.I. CO₂ Hydrogenation on Carbides Formed in situ on Carbon-Supported Iron-Based Catalysts in High-Density Supercritical Medium // *ChemPlusChem.* 2024. Vol. 89. No. e202400327.

ОКИСЛЕНИЕ СУЛЬФИДОВ СИНГЛЕТНЫМ КИСЛОРОДОМ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Меркулов В.Г.,^a Гладилина В.И.,^{a,б} Иванова Е.А.,^a Жарков М.Н.^a

^aИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

E-mail: merkulovvlad068@gmail.com

Сульфоксиды и сульфоны представляют собой ценный класс органических соединений как в тонком органическом синтезе, так и в фармацевтической химии. Сульфонильная группа имеет выраженные акцепторные свойства, что позволяет модулировать С-Н кислотность органических веществ, а это в свою очередь используется для образования связи С=C, например, по реакции Жулиа-Литго и других её модификациях. Кроме того, группы SO и SO₂ являются изостерическими аналогами карбонильной группы, в отличие от которых не претерпевают биохимических превращений с образованием нежелательных метаболитов, благодаря чему часто встречаются в структурах многих лекарственных соединений, таких как сульбактам, омепразол, сулиндак и др.

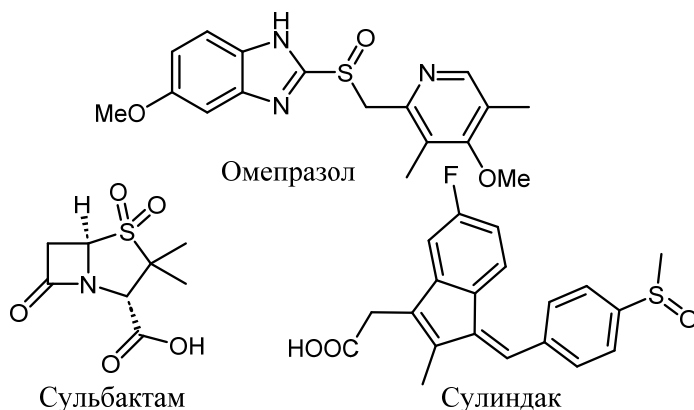


Рисунок. Компоненты серосодержащих лекарственных препаратов

Прямой подход к синтезу сульфоксидов и сульфонов является окисление соответствующих сульфидов, однако распространенные методы предполагают применение органических растворителей и небезопасных окислителей, среди которых пероксиды, соединения металлов в высоких степенях окисления или гипервалентного иода, что приводит к большому количеству токсичных отходов. Внедрение фотокаталитических подходов с применением альтернативных растворителей и молекулярного кислорода в синтетическую практику позволят существенно снизить экологическую нагрузку, а также улучшить экономические показатели процессов.

Исследование фотокаталитического окисления органических сульфидов молекулярным кислородом проведено в среде сверхкритического диоксида углерода (ск- CO_2). Процессы с применением данного растворителя характеризуются нулевым экологическим следом, а в конденсированном состоянии CO_2 обладает хорошей растворяющей способностью как малополярных органических соединений, так и газов, что делает его превосходной альтернативой конвенциональным растворителям. Кроме того, в данном процессе применяется дибромантрацен-9,10 как фотосенсибилизатор для генерации синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$), который, предположительно, является истинным окислителем. Время жизни $^1\text{O}_2$ (t) определяет скорость проводимых реакций и сильно зависит от выбранной реакционной среды. Так, во многих органических средах t имеет микросекундные значения, в дистиллированной воде $t = 3.5$ мкс, а в ск- CO_2 до 5 мс, что также регулируется плотностью среды, температурой и концентрацией реагентов. Установлено, что зависимость конверсии тианизолола от количества кислорода в модельной реакции нелинейна и имеет выраженный максимум. Синглетный кислород зарегистрирован оптическими методами, а также его наличие подтверждено путём взаимодействия с α -терпином. Найдены оптимальные условия реакции окисления, и получено более 10 сульфоксидов, часть из которых изображена на схеме ниже.

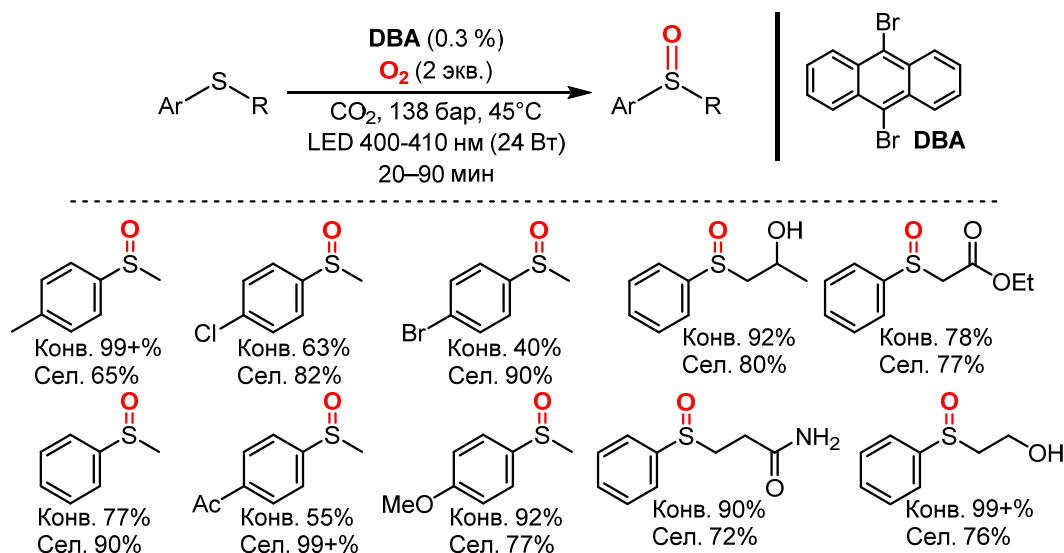


Схема. Фотокаталитическое окисление органических сульфидов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-73-00071)

РАЗРАБОТКА БЕЗОПАСНЫХ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Клетнов Д. А.^{1,2}, Меркулов В. Г.², Жарков М. Н.²

¹ *Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»*

² *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского*

e-mail: dima.kletnov@mail.ru

В настоящее время научное сообщество уделяет значительное внимание разработке эффективных и экологически безопасных подходов к синтезу ценных органических соединений, в том числе сульфоксидов ($RR'S=O$, Рис. 1а), используемых в составе фармацевтических препаратов, подходящих для лечения нарушений сна (модафинил, Рис. 1б), широкого ряда желудочно-кишечных заболеваний (ингибиторы протонного насоса, например, омепразол, Рис. 1в).

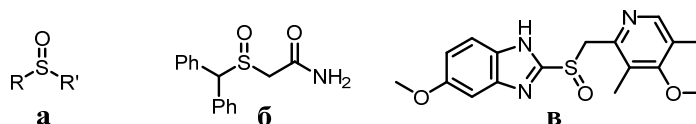


Рисунок 1. Сульфоксиды: общая формула (а), модафинил (б), омепразол (в)

Традиционные подходы к окислению сульфидов требуют использования токсичных окислителей ($KMnO_4$ и пр.), поэтому активно разрабатываются подходы с использованием альтернативных окислителей — пероксида водорода и кислорода. Фотохимическое окисление молекулярным кислородом позволяет селективно получать сульфоксиды, избегая переокисления в сульфоны, с использованием дешевых и экологически безопасных органофотокатализаторов. В то же время в качестве среды в таких процессах зачастую используются хлорированные растворители, что негативно влияет на технологическую и экологическую безопасность процесса. Применение же $sc\text{-}CO_2$ позволяет не только решить проблему отходов, но и более эффективно проводить реакции фотоокисления за счёт большого времени жизни синглетного кислорода 1O_2 (5.1 мс), хорошей смешиваемости с газами и простоты очистки продуктов от растворителя. На сегодняшний день в литературе нет примеров использования органофотокатализаторов для окисления сульфидов кислородом в среде $sc\text{-}CO_2$.

В связи с этим, нами были изучены фотокаталитические свойства 11 органических соединения (Рис. 2) в реакции фотохимического окисления тиаголизала молекулярным кислородом в среде $sc\text{-}CO_2$. В качестве исследуемых структур были рассмотрены природные соединения, многие из которых являются редокс-медиаторами: рибофлавин (4), феназин-1-ол (7), фуранокумарин (8); рассмотрены различные красители хинизаринового

ряда **1-3**, полициклические соединения **5** и **6**; простые хиноидные (**9** и **11**) и дикетонные (**10**) структуры. В результате было установлено, что наилучшие результаты по конверсии сульфида и селективности окисления показали красители на основе хинизарина (**1-3**). При этом, в случае наличия нитро-группы во втором положении кольца (соединение **1**) наблюдается значительное падение конверсии, связанное с меньшим временем жизни молекулы в триплетном состоянии.

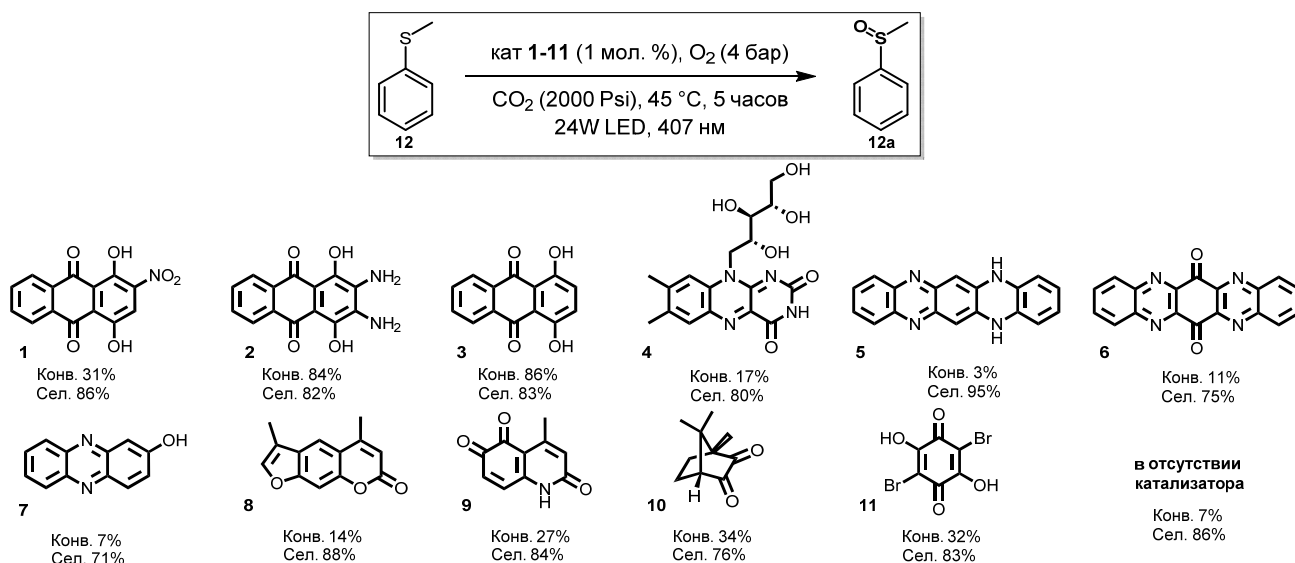


Рисунок 2. Исследование органофотокатализаторов в окислении тианизолола

Для дальнейших исследований нами был выбран хинизарин **3** в качестве дешевого, доступного и эффективного фотокатализатора. При повышении загрузки катализатора выше 2 мольных % наблюдалось снижение селективности, обусловленное ограниченной растворимостью хинизарина в ск-CO₂ (Рис. 3а), при повышении количества O₂ до 5 эквивалентов наблюдается практически полная конверсия сульфида (Рис. 3б). Повышение температуры позволяет повысить конверсию сульфида, но повышает интенсивность побочных радикальных процессов, что приводит к снижению селективности (Рис. 3в). На основе оптимизированных параметров нами были окислены различные сульфиды **13-16** с отличной конверсией и неплохой селективностью (Рис. 3г).

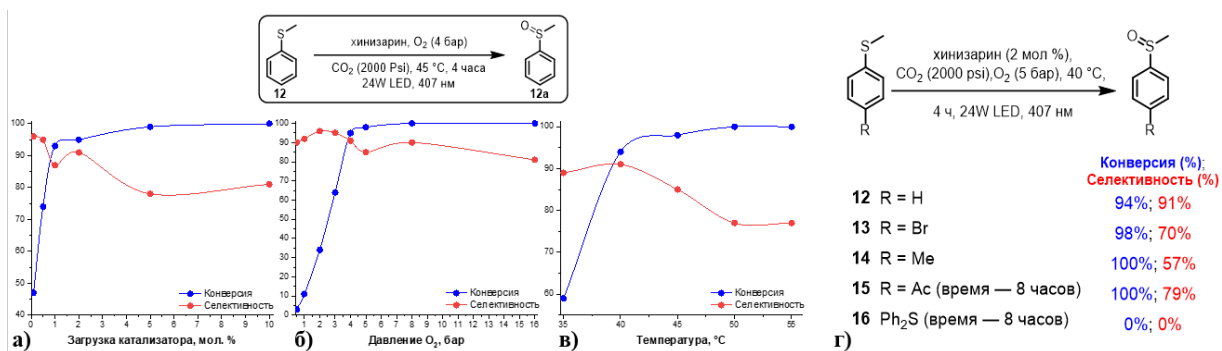


Рисунок 3. Зависимость конверсии и селективности от загрузки катализатора (а),

давления O_2 (б), температуры (в); применение подхода на различных субстратах (г)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 23-73-00071)

**АЛЬДОЛЬНО-КРОТОНОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ АЦЕТОНА В
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ НА КАТАЛИЗАТОРЕ $\text{CaSn}(\text{OH})_6$,
ПРИГОТОВЛЕННЫМ УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ**

Азаров К.В.^{1,2} Мащенко Н.В.,¹ Богдан Т.В.,^{1,3} Богородский С.Э.,¹ Богдан В.И.^{1,3}

¹*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского,*

Российской академии наук, Москва, Россия

²*Российский государственный университет нефти и газа (НИУ)*

имени И. М. Губкина, Москва, Россия

³*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,*

химический факультет, Москва, Россия

azkrestian@gmail.com

В классическом варианте альдольно-кродоновая конденсация ацетона (рис. 1) идет в присутствии значительных количеств гомогенных катализаторов – щелочных растворов NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, однако данный метод создает экологические проблемы из-за сложности утилизации отработанных водно-щелочных растворов. Применение гетерогенных катализаторов в данном процессе снижает экологическую нагрузку и имеет большое значение для промышленности и экологии.

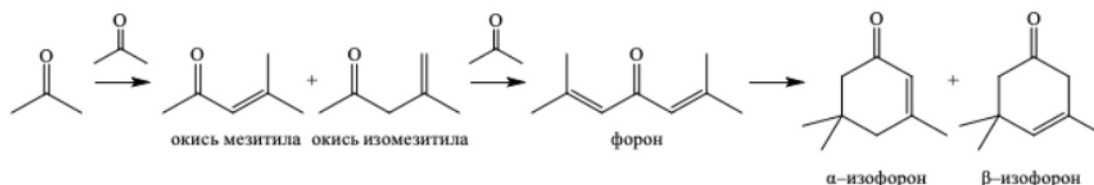


Рис. 1. Схема альдольно-кродоновой конденсации ацетона с образованием продуктов C_6 (окисей мезитила и изомезитила) и C_9 (форона и изофоронов).

Недостатком гетерогенных катализаторов является закоксовывание их поверхности и блокирование активных центров. Одним из подходов к решению проблемы является использование сверхкритических флюидов, которые могут выступать как в качестве реагентов, так и в качестве среды проведения реакции. Критические параметры ацетона ($T_{\text{кр}} = 235.5^\circ\text{C}$, $P_{\text{кр}} = 4.7 \text{ МПа}$) и основного продукта его конденсации – окиси мезитила ($T_{\text{кр}} = 249^\circ\text{C}$, $P_{\text{кр}} = 4.7 \text{ МПа}$) при умеренных конверсиях позволяют рассматривать нахождение всей каталитической системы в сверхкритических условиях (при температуре $300\text{--}400^\circ\text{C}$ и давлении 11 МПа), подходящих для проведения реакции альдольно-кродоновой конденсации.

Активность CaSnO_3 была исследована и в альдольно-кетоновой конденсации ацетона [1] в каталитической конверсии спиртов, таких как этанол и изопропиловый спирт, в сверхкритических условиях [2,3]. Станнат кальция обычно получают из $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ путем прокаливании при различных температурах. В зависимости от условий синтеза, кристаллы обладали разной морфологией. Полученный при 450 °С образец был аморфным, при 750 °С – кристаллическим. Аморфный и кристаллический образцы показывали разные свойства в реакции конденсации. Кристаллические образцы, как правило, показывали более высокую активность. Было установлено, что в ходе конверсии субстратов происходит изменение структуры катализаторов. В частности, происходит кристаллизация образцов аморфного станната кальция [1] и его последующее использование показывает активность как у образца, полученного при более высокой температуре.

Целью данной работы являлось получение серии образцов $\text{CaSn}(\text{OH})_6\text{-УЗ}$ при различной мощности ультразвуковой обработки в процессе синтеза, исследование их физико-химических характеристик с использованием методов РФА, БЭТ, СЭМ и каталитических свойств в реакции конденсации сверхкритического ацетона. Образцы, синтезированные при ультразвуковой обработке, обладают большей площадью поверхности. Данные образцы характеризуются более высокой каталитической активностью по сравнению с необработанным ультразвуком образцом (табл. 1).

Таблица 1. Результаты анализа продуктов конденсации ацетона на катализаторах $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ и $\text{CaSn}(\text{OH})_6\text{-УЗ}$ при температуре 300 °С и давлении 120 атм., время реакции 60 мин.

Катализатор	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Конверсия, %	Селективность, %				
			окись изо- мезитила	окись мезитила	форон	изофоро- ны	C_{9+}
$\text{CaSn}(\text{OH})_6$	27	3,8	14,7	78,1	1,0	1,1	5,1
$\text{CaSn}(\text{OH})_6\text{-УЗ (30\%)}$	37	4,4	19,7	70,0	0,0	3,0	7,3
$\text{CaSn}(\text{OH})_6\text{-УЗ (60\%)}$	112	25,1	17,5	53,1	1,2	21	7,2
$\text{CaSn}(\text{OH})_6\text{-УЗ(75\%)}$	77	6,4	16,8	72,0	0,7	1,8	8,7

1. Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мишин И.В., и др. Формирование кристаллической фазы CaSnO_3 при каталитической альдольной конденсации ацетона в сверхкритических условиях // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2022. № 9. С.1930–1939.

2. Богдан Т.В., Саварец А.Р., Мащенко Н.В., и др. Станнаты кальция и магния в каталитической конверсии изопропилового спирта в сверхкритических условиях // Известия Академии наук. Серия химическая. 2024. Т. 73, № 5. С. 1165-1175.
3. Bogdan T.V., Koklin A.E., Mashchenko N.V., Bogdan V.I. Conversion of ethanol over calcium stannate catalyst under supercritical conditions // Mendeleev Communications. 2024. Vol. 34, № 2. P. 218-220.

КЛИК-РЕАКЦИЯ АЗИД-АЛКИНОВОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO₂ НА МЕДНОЙ ПРОВОЛОКЕ

Бурлуцкий Р. О., Гук Д. А., Леменовский Д. А.

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

E-mail: rb.chem.msu@gmail.com

Диоксид углерода является популярным сверхкритическим растворителем благодаря нетоксичности, негорючести, низкой стоимости, простоте переработки. Его можно использовать в качестве зеленой альтернативы классическим органическим растворителям для реакции азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC) [1]. В настоящее время в литературе представлено несколько вариантов проведения реакции CuAAC в сверхкритическом CO₂ (скCO₂) [2]. В этих реакциях в качестве катализаторов используются соединения одновалентной меди.

В ходе настоящего исследования установлено, что в реакциях CuAAC в среде скCO₂ высокую каталитическую активность демонстрирует металлическая медь. Изменение поверхности металлической меди под воздействием ск-CO₂ исследовано при помощи сканирующей электронной микроскопии. Показано, что выдерживание медной проволоки в жидком CO₂ не приводит к заметному изменению поверхности металла, однако при переходе через критическую точку CO₂ поверхность медной проволоки покрывается наноразмерными частицами оксидов меди, аналогичными обнаруженным ранее на поверхности медных наночастиц [3].

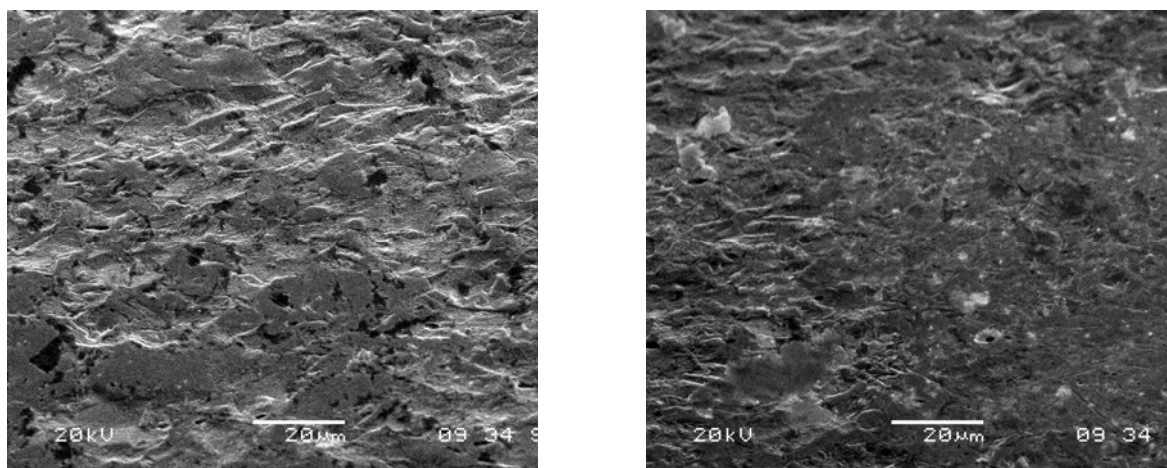
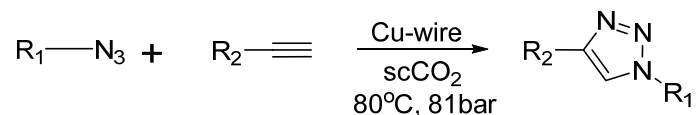


Рис. 1. Изменение поверхности медной проволоки до (слева) и после (справа) выдерживания в скCO₂.

Каталитическая активность металлической меди была проверена в реакции CuAAC в среде скCO₂ между различными азидами и алкинами. Во всех случаях из реактора

выделялись только целевые продукты реакции и непрореагировавшие исходные соединения. Для сравнения описанные реакции были также проведены в системе ТГФ/вода в присутствии катализатора на основе одновалентной меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.1 экв.) + NaAsc (0.2 экв.)).

Таблица 1. Реакции CuAAC в scCO_2 с различными субстратами.



№	R ₁	R ₂	Выход, % (scCO_2)	Выход, % (ТГФ-вода)
1	Bn	Ph	100	85
2	Bn	H ₂ NCH ₂ -	60	5
3	Bn	Morph-CH ₂ -	70	15
4	H ₂ N-(CH ₂) ₂ -	Ph	50	5
5	Bn	TMS-	60	45
6	Bn	HO-CH ₂ -	57	50
7	Fc-CH ₂ -	Ph	96	55
8	Bn	Fc	95	60
9	Fc	Fc	100	75
10	Bn	N(CH ₂ C≡CH) ₃	80	60

Полученные данные показывают, что разработанная в настоящей работе каталитическая система позволяет с высокими выходами проводить реакции CuAAC в среде scCO_2 с различными алкинами и азидами содержащими полярные, лабильные, координирующие и металлоорганические заместители. Аналогичные реакции в смеси ТГФ/вода с использованием в качестве катализаторов солей одновалентной меди во всех случаях протекали с меньшими выходами или вовсе не позволяли выделить целевой продукт в заметных количествах.

Авторы выражают благодарность ИПК "ЛИК" за техническую поддержку настоящей работы.

Литература

1. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, Vol. 31, № 1, P. 19.
2. *Green Chem.* **2009**, Vol. 11, № 10, P. 1525.
3. *Nat. Commun.* **2023**, Vol. 14, № 1, P. 1092.

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА
В ХОДЕ КОНДЕНСАЦИИ АЦЕТОНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

Лукьянов П.С.¹, Богдан Т.В.¹, Машенко Н.В.², Богдан В.И.^{1,2}

¹Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²Институт органической химии РАН, Москва, Россия

chemist2014@yandex.ru

Ранее нами было показано, что рентгеноаморфный катализатор станнат кальция кристаллизуется в процессе каталитической конверсии ацетона, изопропанола и этанола в сверхкритических условиях [1-3].

Целью настоящей работы явилось исследование изменения морфологии феррита кобальта в ходе каталитической конверсии ацетона.

Феррит кобальта синтезирован методом соосаждения щелочью из нитратов кобальта и железа. Полученные образцы были прокалены при 500 и 1000 °С. Исходный и прокаленный при 500 °С образцы были рентгеноаморфными (рис. 1).

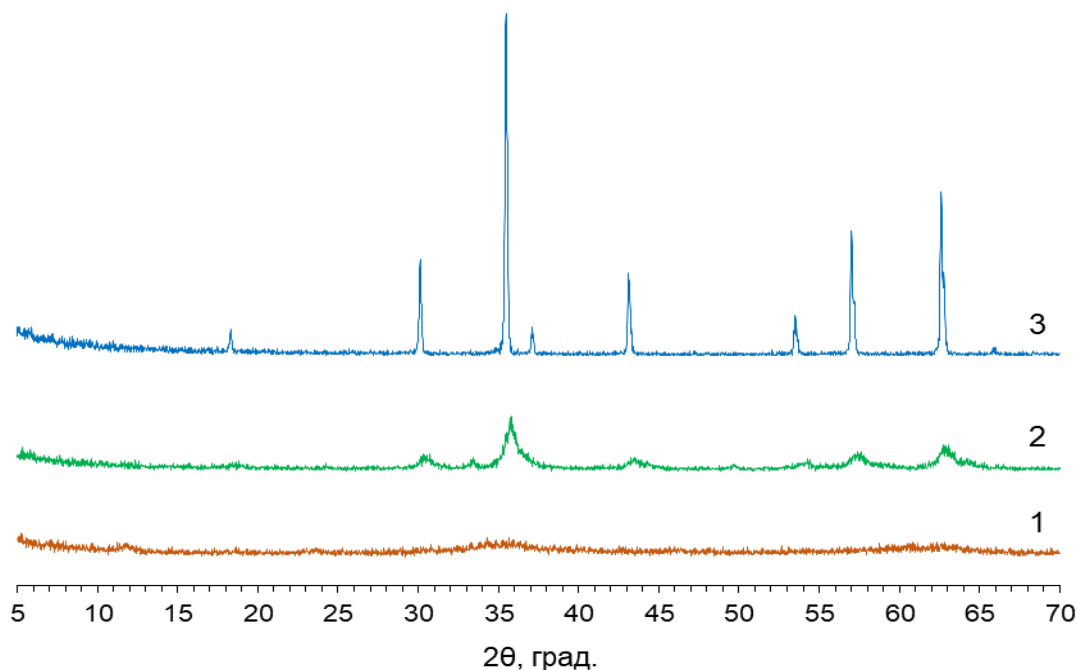


Рис. 1. Дифрактограммы образцов синтезированного феррита кобальта, полученных методом соосаждения из нитратов железа и кобальта 1) до прокаливания; 2) после прокаливания при 500°С в течение 3 ч; 3) после прокаливания при 1000°С в течение 4 ч.

Каталитические свойства образцов исследованы в реакции альдольно-кетоновой конденсации ацетона в сверхкритических условиях. Методами РФА, магнитометрии и мессбауэровской спектроскопии изучены их физико-химические характеристики до и после каталитической реакции конденсации ацетона. Установлено, что аморфный CoFe_2O_4 в ходе реакции конденсации ацетона при 350°C и 400°C , давлении 120 атм кристаллизуется.

Литература

1. Богдан Т.В., Саварец А.Р., Мащенко Н.В., и др. Станнаты кальция и магния в каталитической конверсии изопропилового спирта в сверхкритических условиях // Известия Академии наук. Серия химическая. 2024. Т. 73, № 5. С. 1165-1175.
2. Bogdan T.V., Koklin A.E., Mashchenko N.V., Bogdan V.I. Conversion of ethanol over calcium stannate catalyst under supercritical conditions // Mendeleev Communications. 2024. Vol. 34, № 2. P. 218-220.
3. Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мишин И.В., и др. Формирование кристаллической фазы CaSnO_3 при каталитической альдольной конденсации ацетона в сверхкритических условиях // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. № 9. С.1930–1939.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ОБЛАСТЕЙ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

Федосеев Т.В.^{1,2}, Богородский С.Э.¹, Богдан Л.В.^{1,3}, Машенко Н.В.¹, Богдан Т.В.^{1,3},

Коклин А.Е.¹, Богдан В.И.^{1,3}

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

²НИЯУ «МИФИ», институт ЛаПлаз, Москва, Россия

³Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: yfkbuyec@gmail.com

Свойства вещества в сверхкритическом состоянии можно и нужно использовать в промышленности. Сверхкритические флюиды сочетают в себе высокую проникающую способность газовой фазы и теплопроводность жидкой. Таким образом, повышенная способность тепломассопереноса, отсутствие диффузионных ограничений при смешивании реагентов и неограниченная растворимость компонентов позволяет использовать сверхкритические флюиды в качестве эффективных растворителей и экстрагентов [1]. Целью данной работы является предложение экспресс-метода индикации сверхкритического перехода растворов органических веществ в воде.

Были теоретически оценены параметры сверхкритического перехода смеси вода-этанол, мольная доля этанола 0.85. В подтверждение расчёту был проведён эксперимент на оригинальной лабораторной установке проточного типа (в условиях потока вещества, приближенным к технологии процесса экстракции).

Критические параметры чистых веществ хорошо известны. Для воды $T_{кр} = 374^{\circ}\text{C}$, $P_{кр} = 22.064$ МПа; для этанола $T_{кр} = 243^{\circ}\text{C}$, $P_{кр} = 6.3$ МПа [2]. Для смесей воды с этанолом в различных рецептурах сверхкритическая область изучена достаточно подробно множественными изохорическими экспериментами в условиях термодинамического равновесия [3], однако интерес представляет исследовать уже известные бинарные смеси в условиях термодинамического неравновесия, близких к промышленным процессам. Для водно-этанольных растворов (0.85 мольных долей этанола) рассчитанные по правилу аддитивности критические параметры составляют $T_{кр} = 261.45^{\circ}\text{C}$, $P_{кр} = 8.5$ МПа. Расчёты по уравнению Пенг-Робинсона [4] дают результат $P_{П-Р} = 9.6$ МПа. Для расчёта параметров смеси использовали программный пакет COCO-simulator [5].

Экспериментальная методика индикации критического перехода основана на характере изменении плотности вещества при непрерывном нагревании и поддержании постоянного давления (рисунок 1а). В эксперименте с термодинамическим неравновесием

(проточный режим/поток вещества) изобара при 9 МПа изменения температуры во времени носит плавный монотонный характер (рисунок 1б), что свидетельствует о фазовом переходе второго рода в отличие от изобары при 5 МПа, в которой есть скачок, обозначающий фазовый переход первого рода.

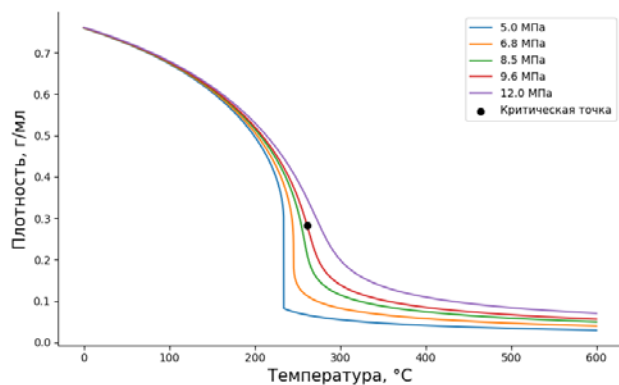


Рисунок 1а. Теоретические изобары
плотности

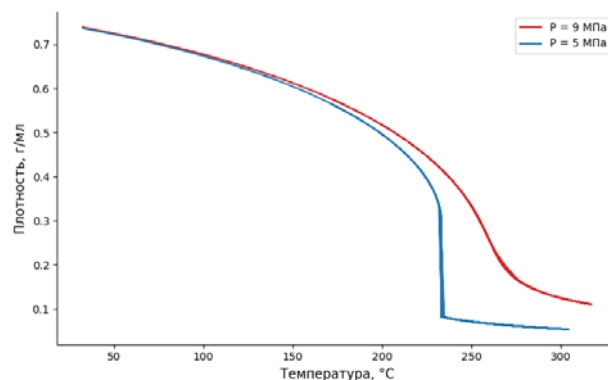


Рисунок 2б. Экспериментальная изобара
плотности

Переход в сверхкритическую область для рассмотренной водно-этанольной смеси при давлении 9 МПа наблюдается при температурах выше 260°C. В эксперименте при постоянном нагревании фиксировались показания температуры в центре одного из колен U-образной трубки, через которую проходила смесь. Давление поддерживалось постоянным. Далее смесь перетекала в капилляр, находящийся при комнатной температуре, там конденсировалась и стекала в жидкостную ловушку. На основании характера изменения массы элюента (отобранного вещества) можно судить о наличии или отсутствии сверхкритического перехода.

Литература

1. Е.С. Алексеев, А.Ю. Алентьев, И.А. Бажанов, А.С. Белова, и др.. Сверхкритические флюиды в химии // Успехи химии. 2020. Т. 89. С. 1337-1427.
2. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 102nd Ed. / ed. Rumble J.R. Boca Raton, FL: CRC Press, 2021.
3. Griswold, J., Haney, J. D., & Klein, V. A. (1943). Ethanol-Water System - Vapor-Liquid properties at high pressure. Industrial & Engineering Chemistry, 35(6), 701–704.
<https://doi.org/10.1021/ie50402a015>
4. D.Y. Peng, D. B. Robinson. A New Two-Constant Equation of State // Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals. 1976. Vol. 15. P. 59-64.
5. COCO (CAPE-OPEN to CAPE-OPEN) simulation environment.
<https://www.cocosimulator.org/index.html>.

МОДЕЛИ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ФЛЮИДЕ

Комарова Д.С., Лебедев И.В., Меньшутина Н.В.

*Кафедра химического и фармацевтического инжиниринга Российского химико-
технологического университета им. Д.И.Менделеева*

darya.komarowa2000@yandex.ru

Растворимость веществ в сверхкритическом флюиде является одним из ключевых параметров проведения таких химико-технологических процессов, как сверхкритическая адсорбция, сверхкритическая экстракция, сверхкритическая сушка, быстрое расширение сверхкритического раствора, осаждение с помощью сверхкритического антирастворителя и других [1]. Значительным препятствием при разработке новых сверхкритических процессов является недостаточное количество данных о растворимости применяемых веществ в сверхкритическом флюиде, в частности, в сверхкритическом диоксиде углерода, который получил наибольшее распространение в области процессов с использованием сверхкритических технологий [1]. Проведение экспериментальных исследований растворимости веществ требует значительных материальных и временных ресурсов. В связи с данными факторами, существует необходимость разработки математических моделей, способных с высокой точностью прогнозировать растворимость веществ в условиях недостатка данных. Одним из наиболее перспективных подходов является разработка моделей количественного соотношения «структура-свойство» (quantitative structure-property relationship, QSPR).

В данной работе представлен метод разработки QSPR-моделей для прогнозирования растворимости веществ в сверхкритическом диоксиде углерода, сочетающий преимущества QSPR-моделирования, кластеризацию на основе алгоритма Hierarchical Density-Based Spatial Clustering of Applications with Noise (HDBSCAN), модифицированную полуэмпирическую модель Крастила. Для моделирования использовалась выборка органических соединений с известной растворимостью, значения молекулярных дескрипторов были получены из открытой базы данных MOLE db – Molecular Descriptors Data Base [2]. Для предварительной обработки данных применён алгоритм кластеризации HDBSCAN, позволяющий осуществлять кластеризацию без предварительного ввода числа кластеров. Значительным преимуществом данного алгоритма является кластеризация данных разной плотности с возможностью определения выбросов [3]. Использование HDBSCAN позволило выявить кластеры соединений с

схожими структурными характеристиками, что способствовало повышению прогнозирующей способности разрабатываемых QSPR-моделей.

На основе экспериментальных данных по структуре и растворимости веществ для каждого кластера соединений с схожими структурными характеристиками была разработана QSPR-модель, которая способна прогнозировать растворимость для всех веществ, входящих в кластер, в том числе для тех, которые не использовались при разработке модели. Предлагаемые QSPR-модели используют интегрированный подход, который заключается в объединении классических QSPR-моделей как функции рассчитываемого свойства от молекулярных дескрипторов и полуэмпирической модели Крастила, которая позволяет учитывать влияние параметров сверхкритического процесса (температуры и давления) [4]. Оценка прогностической способности моделей проводилась по средней абсолютной ошибке (MAE) и коэффициенту детерминации (R^2). Разработанные модели продемонстрировали высокую прогностическую способность, что подтверждает эффективность предложенного метода.

Таким образом, применение алгоритма HDBSCAN и модели Крастила в рамках разработки QSPR-моделей позволяет значительно повысить точность прогнозирования растворимости веществ в сверхкритическом диоксиде углерода. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации процессов, использующих сверхкритических диоксид углерода как растворитель, и разработки новых методик с использованием сверхкритических технологий, особенно в условиях недостатка экспериментальных данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 25-79-00088).

Список используемой литературы

1. Tsygankov P.Y., Menshutina N.V. Modeling New Drying Processes That Use Supercritical Fluids //Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2024. – Т. 58. – №. 5. – С. 1648-1661.
2. Молекулярная база данных. URL: http://michem.disat.unimib.it/mole_db/ (дата обращения: 29.05.2025).
3. Bushra A.A., Yi G. Comparative analysis review of pioneering DBSCAN and successive density-based clustering algorithms //IEEE Access. – 2021. – Т. 9. – С. 87918-87935.
4. Subashree K., Shruti Krishna R., Pitchaiah K.C., Kumar R., Chandrasekhar G., Suresh A., Sivaraman N. A new semi-empirical model for correlation of solubility of ligands in supercritical carbon dioxide //Chemical Papers. – 2024. – Т. 78. – №. 6. – С. 3525-3544.

МОДИФИКАЦИЯ ПЕНОПЛАСТА СМЕСЬЮ H_2/CO_2 ПОД ДАВЛЕНИЕМ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КАТИОННООБМЕННЫХ СМОЛ

Стамер К.С.^{1,2}, Казарян П.С.¹, Зефиоров В.В.¹, Галлямов М.О.^{1,2}

¹ *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук 119334 Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1, Россия*

² *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр.2, Россия*

stamer.ks18@physics.msu.ru

Проблема утилизации пластиковых отходов является очень актуальной в современном мире. Пенопласт, повсеместно используемый в упаковочных материалах, из-за своей низкой плотности занимает очень много места на свалках, поэтому вопрос его переработки стоит особенно остро. Отходы пенопласта могут быть использованы в качестве матрицы для создания новых материалов, например, ионообменных смол для очистки воды от ионов металлов. Для использования полистирола (ПС) в качестве нового функционального материала – ионообменной смолы – требуется увеличить его пористость и привести перколяцию.

Для этого обычно подбирается система растворитель/нерастворитель (с возможным добавлением порообразователя) для пенопласта и затем из него создаются матрицы для последующей функционализации в серной кислоте [1]. Также может производиться функционализация растворённого ПС, а затем отверждение [2].

В данной работе мы предлагаем новый способ создания пористых преколерированных матриц на основе ПС для их дальнейшей функционализации и использования для различных приложений. Модификация пенопласта производилась в системе H_2/CO_2 . CO_2 под давлением помогает H_2 более эффективно проникать в матрицу [3], в то время как H_2 обладает высоким значением коэффициента диффузии [4]. Таким образом, в ходе обработки CO_2 расстекловывает полистирольную матрицу, совместно с H_2 вспенивает её и после декомпрессии покидает материал, возвращающийся в застеклованное состояние.

В зависимости от прилагаемого давления плотность пенопласта увеличивается, что является положительным эффектом для использования функционализированных пенопластовых гранул в проточных системах очистки воды. Изменения механических свойства системы проводились методом индентирования сферическим зондом, показавшим, что модуль Юнга модифицированной матрицы порядка 170 МПа (в

сравнении с 0,5 МПа для исходного ПС). Успешное сульфонирование системы проиллюстрировано методом ИК-спектроскопии, зарегистрировавшей пики колебаний SO₂ группы. Для модифицированных и исходных сульфатированных образцов ПС были измерены статические ионно-обменные ёмкости, величины которых для модифицированных образцов превышают в 5-10 раз значения для исходных образцов пенопласта в зависимости от концентрации ионов в растворе и их валентности.

Благодарность

Данная работа была поддержана грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (грант № 075-15-2024-553).

Литература

1. Moubark, M. Sulfonated Ion Exchange Polystyrene Composite Resin for Calcium Hardness Removal. International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering. 2015. 5, 20-29.
2. Sułkowski, W.W. et al. Study of the sulfonation of expanded polystyrene waste and of properties of the products obtained. Pure and Applied Chemistry. 2009. 81, 12, 2417-2424.
3. Jessop, P.G.; Subramaniam, B. Gas-Expanded Liquid. Chem. Rev. 2007, 107, 2666–2694.
4. Thran, A.; Kroll, G.; Faupel, F. Correlation Between Fractional Free Volume and Diffusivity of Gas Molecules in Glassy Polymers. J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 1999, 37, 3344–3358.

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КОМПОЗИТОВ ПРИ ИМПРЕГНАЦИИ АЭРОГЕЛЕЙ, НА ОСНОВЕ
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, МЕФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ**

Кузьмиков М.С., Дышин А.А., Опарин Р.Д., Краев А.С., Киселев М.Г.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

kms@isc-ras.ru

Создание композитов на основе полисахаридных аэрогелей, например, нанокристаллической целлюлозы (НКЦ), с активными фармацевтическими ингредиентами (АФИ) представляет значительный интерес для фармацевтики и биомедицины. Композитные материалы подобного вида сочетают преимущества биосовместимых носителей с терапевтическими свойствами АФИ. Благодаря мезопористой структуре и значительной удельной поверхности, полисахаридные аэрогели демонстрируют высокую сорбционную емкость в отношении АФИ, улучшают их растворимость и обеспечивают пролонгированную десорбцию.

Однако, включение АФИ в полисахаридные матрицы приводит к структурно-морфологическим трансформациям их поверхности. Наиболее распространенным методом для изучения характеристик поверхности матрицы является метод низкотемпературной адсорбции газа. Кроме того, в подобных системах низкоэнергетические межмолекулярные взаимодействия способны поддерживать стабильность аморфного состояния АФИ, предотвращая его рекристаллизацию и сохраняя повышенную растворимость. Это особенно важно, для слаборастворимых АФИ, например многих нестероидных противовоспалительных препаратов (НПВП).

В данной работе для изучения влияния импрегнации на матрицу-носитель получены композиты аэрогелей НКЦ и мефенамовой кислоты (НПВП с низкой растворимостью). Анализ изотерм адсорбции азота для аэрогеля НКЦ и его композитов с мефенамовой кислотой показал, что импрегнация при 80°C с последующей обработкой при 140°C не приводит к существенным изменениям текстурных характеристик (сохранение изотерм типа IV, целевой структуры пор, исходных значений удельной поверхности и объема пор), что свидетельствует о локализации АФИ в порах без модификации матрицы. В отличие от этого, образцы, импрегнированные при 140°C, после высвобождения АФИ демонстрируют увеличение удельной поверхности и общего объема пор при уменьшении среднего диаметра пор, что указывает на структурную перестройку планарной пористой системы в условиях высокотемпературной импрегнации.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-13-00257-П.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ ПОЛИФЕНОЛОВ

Демкин К.М., Артемьев А.И., Пузанкова Ю.М., Гусева Е.В., Меньшутина Н.В.,

Панфилов В.И.

Кафедра химического и фармацевтического инжиниринга Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

DemkinChem@yandex.ru

Сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ) с применением в качестве растворителя диоксида углерода и этанола как полярного сорастворителя представляет собой перспективную технологию получения термолabileльных биологически активных соединений, включая полифенолы и флавоноиды [1-2]. Для повышения эффективности процесса применяются физико-химические и инженерные подходы, позволяющие интенсифицировать процесс массообмена и обеспечить селективное извлечение целевых компонентов [3-5].

В ходе работы изучено влияние расхода этанола на выход полифенольных соединений из плодово-ягодного сырья. Установлено, что увеличение скорости подачи сорастворителя приводит к росту выхода полифенолов как в сверхкритических, так и в субкритических условиях. Это связано с усилением растворяющей способности среды и улучшением её проникающей способности за счёт повышения полярности. Дополнительно исследовано влияние ультразвукового воздействия на процесс экстракции.

Применение

УЗ-облучения приводит к разрушению клеточной структуры растительного материала, повышая доступность внутренних компонентов. Полученные кинетические кривые экстракции при УЗ-воздействии демонстрируют большой выход полифенолов в начальной фазе процесса, что свидетельствует о значительном ускорении массопереноса и активации экстракции уже в первые минуты.

Для количественного определения флавоноидов использовался колориметрический метод с применением реактива Фолина-Чокальтеу. Обработка экспериментальных данных позволила выявить чувствительность полученных экстрактов к термическому воздействию: при сушке при температуре 60 °С наблюдалась значительная дегградация полифенольных соединений. Это обусловило необходимость перехода к более щадящим способам концентрирования, таким как вакуум-сушка или лиофилизация.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00298

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vinitha U. G. et al. Intensification of supercritical fluid in the extraction of flavonoids: A comprehensive review //Physiological and Molecular Plant Pathology. – 2022. – Т. 118. – С. 101815..
2. Avilés-Betanzos K. A. et al. Capsicum chinense polyphenols extraction by supercritical fluids using response surface methodology (RSM) //Processes. – 2023. – Т. 11. – №. 7. – С. 2055..
3. Panja P. Green extraction methods of food polyphenols from vegetable materials //Current Opinion in Food Science. – 2018. – Т. 23. – С. 173-182.
4. Ekinçi M. S. Supercritical fluid extraction of quercetin from sumac (*Rhus coriaria* L.): effects of supercritical extraction parameters //Separation Science and Technology. – 2022. – Т. 57. – №. 2. – С. 256-262.
5. Shirsath S. R., Sonawane S. H., Gogate P. R. Intensification of extraction of natural products using ultrasonic irradiations—A review of current status //Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2012. – Т. 53. – С. 10-23.

**ОБРАЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ И ФАЗ ПРИ ОБРАБОТКЕ
СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ВОДНЫМ ФЛЮИДОМ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ
СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ LA-AL, LA-NB И LA-ZR**

Любимов Е.Ю.¹, Васютин П.Р.¹, Синев М.Ю.¹, Гордиенко Ю.А.¹, Ивакин Ю.Д.²

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

² МГУ, Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991, Россия.

Обработка материалов в водных флюидах (ВФ) – один из перспективных методов получения сложных оксидных систем, в том числе используемых как гетерогенные катализаторы. 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 ВФ, использование модифицирующих добавок). В результате появляется возможность направленного и контролируемого синтеза определённых соединений и структур, получение которых другими методами затруднено или невозможно.

В данной работе рассматривается синтез многокомпонентных оксидных систем La-M (M = Al, Zr, Nb). Образцы готовили методом твердофазного смешения соответствующих оксидов и последующим прокаливанием в сочетании с предварительной обработкой в среде ВФ в герметичных автоклавах при температурах выше критической точки воды (374°C) при плотностях флюида ≥ 0.2 г/см³.

Установлено, что при высокотемпературной обработке смеси исходных оксидов при 900°C взаимодействия ни в одной из систем не наблюдалось. Их реакционная способность при обработке в среде ВФ различается (см. Табл.1). В случае La-Al системы наблюдается образование LaAlO₃. В системе La-Zr весь исходный оксид лантана переходит в гидроксид, в то время как ZrO₂ не гидратируется; последующий прогрев при 900°C не приводит к образованию новых соединений. При обработке в среде ВФ системы La₂O₃-Nb₂O₅ наблюдается частичное гидратирование оксида лантана; при последующем прокаливании Nb₂O₅ взаимодействует с La(OH)₃ с образованием LaNbO₄.

Показано, что химический состав и структуру двойных оксидных систем La-M (M = Al, Zr, Nb) можно варьировать в зависимости от способа и условий обработки исходных оксидов.

Простые оксиды Al, Zr и Nb имеют низкую активность в окислении метана и низкую селективность по образованию продуктов окислительной конденсации (этан +

этилен). У смешанных оксидов наблюдается неаддитивность каталитических свойств (Рис.1).

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

Таблица 1. – Фазовый состав оксидных систем после обработки ВФ и последующего прокаливания.

Элементный состав оксида	Способ обработки		
	900°C	ВФ	ВФ + 900°C
La-Al	La ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	LaAlO ₃ , La(OH) ₃ , La(OH)CO ₃	LaAlO ₃ , La(OH)CO ₃ (следы)
La+Zr	La ₂ O ₃ , ZrO ₂	La(OH) ₃ , ZrO ₂ , La(OH)CO ₃	La ₂ O ₃ , ZrO ₂
La+Nb	La ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	La(OH) ₃ , Nb ₂ O ₅ , La ₂ O ₃	La ₂ O ₃ , LaNbO ₄

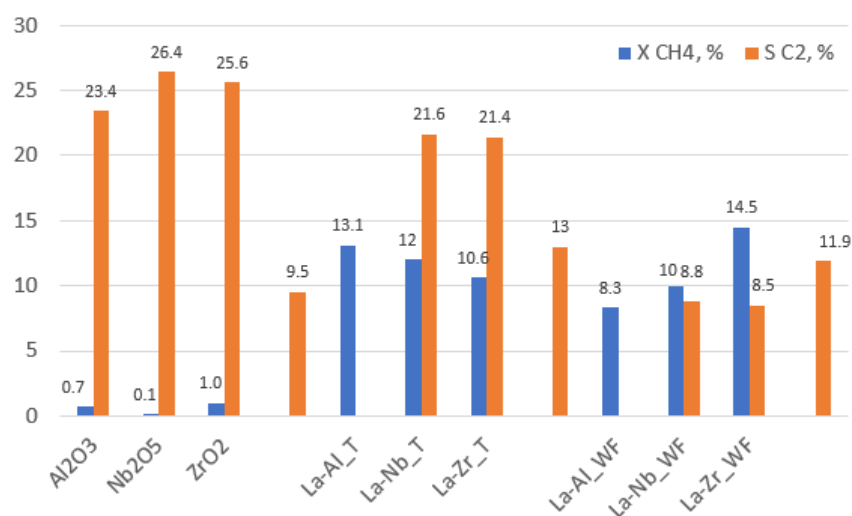


Рис.1. Конверсия метана (X_{CH₄}) и селективность по C₂ углеводородам (S_{C₂}) для оксидных систем при 700 °C и скорости подачи реакционной смеси 25 мл/мин.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 23-13-00360, <https://rscf.ru/project/23-13-00360/>

СМЕШАННЫЕ ОКСИДЫ La-Al: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА.

Васютин П.Р.¹, Синев М.Ю.¹, Гордиенко Ю.А.¹, Любимов Е.Ю.¹, Лагунова Е.А.¹,

Ивакин Ю.Д.²

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

² МГУ, Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991, Россия.

Синтез и модифицирование сложных оксидов в среде высокотемпературных водных флюидов (ВФ) основаны на образовании гидратированных систем, характеризующихся высокой подвижностью элементов структуры. По сравнению с традиционным термическим синтезом процессы в среде ВФ протекают при более низкой температуре и характеризуются большим числом регулируемых параметров (температура, плотность ВФ, состав предшественников, введение различных добавок). Это позволяет направлять синтез в сторону образования определённых соединений и фаз, термический синтез которых в ряде случаев невозможен, что имеет особое значение при получении гетерогенных катализаторов.

Одной из перспективных групп катализаторов получения олефинов при высокотемпературном селективном окислении лёгких алканов (ЛА) считаются материалы на основе простых и сложных оксидов, содержащих редкоземельные (РЗЭ) и щелочноземельные элементы, в том числе алюминаты РЗЭ, например, LaAlO_3 .

В данной работе рассмотрено влияние условий синтеза смешанных оксидов La-Al, в том числе модифицированных кальцием, на их структуру и каталитические свойства в процессе окисления метана.

На основании анализа связи каталитических свойств образцов смешанных La-Al-оксидов с их фазовым составом и морфологией высказано предположение, что их активность и селективность в процессе окисления метана связаны исключительно с типом и концентрацией точечных дефектов, в первую очередь – с состоянием анионов кислорода поверхности. В то же время, структурные и морфологические факторы оказывают влияние на количество и тип активных центров, их доступность для реагентов.

Показано, что частичное замещение (до 30%) ионов La^{3+} на Ca^{2+} в LaAlO_3 приводит к изменению состояния кислорода поверхностного слоя –возрастанию содержания кислорода с энергией связи ($E_{\text{св.}}$) электрона $\text{O}1s$ 532.9 эВ, отличного от регулярного решёточного кислорода оксида с $E_{\text{св.}} = 530.8$ эВ (Рис. 1). Это сопровождается ростом

активности и селективности по продуктам конденсации (этан + этилен) при окислении метана (Рис. 2), что указывает на рост числа каталитически активных центров.

Изоморфное замещение катионов La^{3+} на ионы с более низкой степенью окисления приводит к дефициту положительного заряда в катионной подрешётке. Восстановление баланса заряда кристалла возможно за счёт изменений в анионной подрешётке. Одним из возможных вариантов таких изменений является понижение заряда на ионе кислорода с образованием "дырочных" центров – анион-радикалов O^- , являющихся центрами активации молекул ЛА с образованием алкильных радикалов, которые являются промежуточными частицами в образовании целевых продуктов – C_2 углеводородов при окислении метана и этилена – при окислении этана:

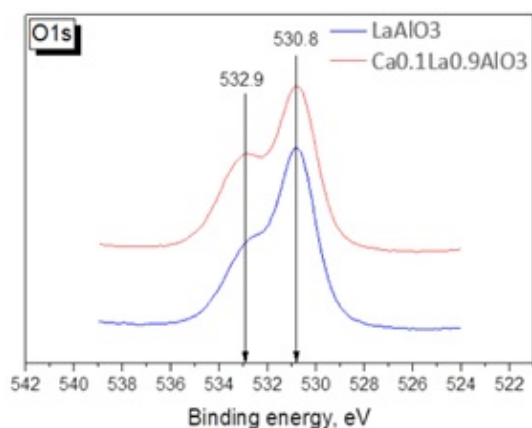
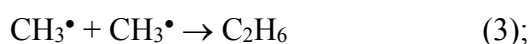
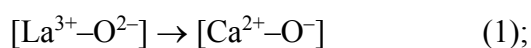


Рис. 1. РФЭ Спектры O1s модифицированного Са и исходного LaAlO_3 .

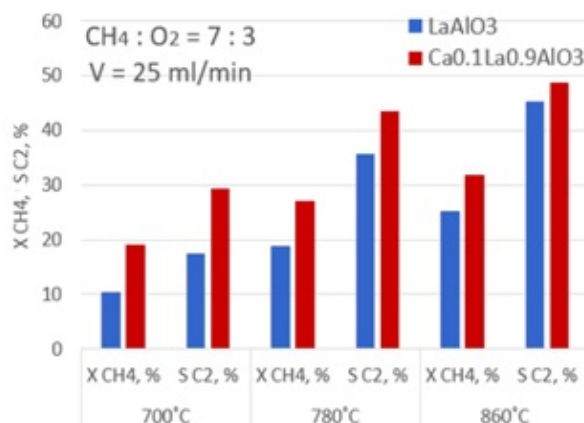


Рис. 2. Каталитические свойства модифицированного Са и исходного LaAlO_3 .

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 23-13-00360, <https://rscf.ru/project/23-13-00360/>

**ИЗУЧЕНИЕ УДЕРЖИВАНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА СЛАБОЙ
КАТИОНООБМЕННОЙ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЕ СО СМЕШАННЫМ
МЕХАНИЗМОМ УДЕРЖИВАНИЯ В УСЛОВИЯХ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ
ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

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

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

Email: v.vahrameev@narfu.ru

Азотсодержащие органические соединения (АОС) представляют собой обширный список веществ различных классов, используемых как растворители и прекурсоры для синтеза широкого спектра соединений. Актуальной задачей является разработка подходов к их определению в реакционных смесях, готовых препаратах, а также в объектах окружающей среды. Сверхкритическая флюидная хроматография с применением мультимодальных неподвижных фаз может решить проблему одновременного определения большого количества АОС благодаря смешанному механизму удерживания.

В данной работе исследовалась слабая катионообменная неподвижная фаза со смешанным механизмом удерживания Acclaim mixed-mode WCX-1, особенностью которой является наличие октадецильных цепочек с карбоксильными группами на конце. В качестве тестовых соединений были выбраны аналиты с различными заместителями, относящиеся к следующим классам: амины, имидазолы, пиразолы, триазолы, пиридины, пиразины, пиримидины.

По полученным результатам можно сделать вывод о наличии двух режимов элюирования в зависимости от концентрации метанола в подвижной фазе. При содержании метанола вплоть до 50% наблюдается нормально-фазовый режим, характеризующийся повышенным удерживанием сильноосновных соединений. При содержании метанола в ПФ от 50 до 95% превалирует обращенно-фазовый механизм удерживания при этом сильные основания удерживаются значительно меньше, чем слабые.

Исследование выполнено в ЦКП НО «Арктика» за счет средств Программы развития САФУ на 2021-2035 гг., договор Д-470.2025.

**РАЗРАБОТКА ПОЛУПРЕПАРАТИВНОГО СПОСОБА ХИРАЛЬНОГО
РАЗДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ НЕСТЕРОИДНЫХ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНЫХ
ПРЕПАРАТОВ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

Чуркин М.И., Базарнова Н.Г.

ФГБОУ ВО “Алтайский Государственный Университет”, Барнаул

mad_max99@icloud.com

Большое количество фармацевтических субстанций представляют собой смесь энантиомеров, при этом только один обладает необходимой физиологической активностью, второй – либо балласт, либо проявляет негативные побочные эффекты. Не являются исключением и применяемые в медицинской практике такие нестероидные фармацевтические препараты из группы производных пропионовой кислоты, как ибупрофен и кетопрофен. Особое внимание стоит уделить сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ), которая зарекомендовала себя как наиболее эффективный метод для разделения энантиомеров в современной мировой производственной практике за счет экономичности и экологической чистоты. Разделение ибупрофена и кетопрофена уже проводилось с применением метода СФХ зарубежными учеными, однако исключительно в аналитических масштабах [1-4].

Исследование проводили на полупрепаративном сверхкритическом флюидном хроматографе Investigator (Thar, Waters Corp.). В исследовании применяли следующий состав подвижной фазы: сверхкритический углекислый газ и метанол (соразтворитель). Наиболее оптимальное разделение рацемической смеси ибупрофена достигнуто на силикагелевом сорбенте, модифицированном хиральным селектором на основе иммобилизованной трис-(3-хлор-5-метилфенилкарбамат) амилозы (IG) ChiralPak IG (150x4.6; 5 мкм). Условия: давление – 120 бар, температура – 30 °С, скорость потока – 4 мл/мин, содержание соразтворителя метанола – 3 %. Время анализа может составлять 5,5 минут, времена удерживания энантиомеров 3,48 и 4,22 минут соответственно. Коэффициенты удерживания: $k_1 = 4,35$; $k_2 = 5,49$. Степень разделения $R_s = 2,62$; селективность $\alpha = 1,21$.

При исследовании рацемической смеси кетопрофена применяли аналогичный сорбент. Оптимальные условия разделения: давление – 120 бар, температура – 30 °С, скорость потока – 4 мл/мин, содержание соразтворителя метанола – 6 %. Время анализа

может составлять 12 минут, времена удерживания энантиомеров 8,99 и 10,34 минут соответственно. Коэффициенты удерживания: $k_1 = 12,83$; $k_2 = 14,91$. Степень разделения $R_s = 2,48$; селективность $\alpha = 1,15$. В условиях градиентного изменения содержания соразтворителя в подвижной фазе, при сохранении оптимальных условий разделения рацемической смеси кетопрофена, время анализа может составлять 7 минут, времена удерживания энантиомеров 3,98 и 5,31 минут соответственно. Степень разделения $R_s = 2,73$; селективность $\alpha = 1,34$. Однако, форма второго пика не является оптимальной. Поэтому в дальнейшем необходимо провести модификацию найденных условий с целью придания второму пику формы, близкой к гауссовой.

Таким образом, разработаны высокоэффективные аналитические методики разделения рацемических смесей ибупрофена и кетопрофена (изократический режим), которые будут масштабированы до полупрепаративных масштабов. Данный процесс осуществим, поскольку значения степени разделения $R_s \geq 2$, что позволит проводить накопление энантиомеров с высокой степенью хиральной чистоты. Добавление динамических модификаторов будет нецелесообразным, поскольку достигнута оптимальная форма пиков, а также, отсутствие добавок упростит выделение целевой субстанции из раствора. Альтернативная аналитическая методика разделения рацемической смеси кетопрофена также будет масштабирована до полупрепаративных масштабов. В ходе полупрепаративного анализа будет оценено влияние неоптимальной формы второго пика на степень хиральной чистоты накопленных энантиомеров.

Литература

1. Johannsen M. Separation of enantiomers of ibuprofen on chiral stationary phases by packed column supercritical fluid chromatography // *Journal of Chromatography A*, 2001. Vol. 937 (№1-2), pp. 135–138. DOI:10.1016/S0021-9673(01)01330-9.
2. Kot A., Sandra P., Venema A. Sub- and Supercritical Fluid Chromatography on Packed Columns: A Versatile Tool for the Enantioselective Separation of Basic and Acidic Drugs // *Journal of Chromatographic Science*, 1994. Vol. 32 (№10), pp. 439–448. DOI:10.1093/chromsci/32.10.439.
3. Nováková L., Douša M. General screening and optimization strategy for fast chiral separations in modern supercritical fluid chromatography // *Analytica Chimica Acta*, 2017. Vol. 950, pp.199–210. DOI: 10.1016/j.aca.2016.11.002.
4. Medvedovici A., Sandra P., Toribio L., David F. Chiral packed column subcritical fluid chromatography on polysaccharide and macrocyclic antibiotic chiral stationary phases // *Journal of Chromatography A*, 1997. Vol. 785, pp. 159–171. DOI: 10.1016/S0021-9673(97)00585-2.

ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА В АЦЕТОНИТРИЛЕ В СУБ-И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Деменин А.К.^{1,2}, Машенко Н.В.², Богдан Т.В.^{2,3}, Коклин А.Е.², Богдан В.И.^{2,3}

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
биологический факультет, Москва, Россия*

²*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*

³*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: demeninanton@yandex.ru

Лигнин является частью древесины и растений, в больших количествах образуется как продукт переработки древесины, и в настоящее время рассматривается как ценный возобновляемый ресурс для целей химической промышленности, создания биотоплива, медицинских материалов и других. Лигнин представляет собой природный полимер, мономерным звеном которого являются фенилпропановые единицы: кониферилловый, синаповый и п-кумариловый спирты, мономерные звенья лигнина содержат гидроксигруппы и метокси группы. Для целей использования лигнина необходимо развитие методик его деполимеризации. Ранее нами была изучена конверсия лигнина в водных и неводных растворителях, а также в водно-спиртовых растворах [1-5].

Деполимеризацию гидролизного лигнина осуществляли в ацетонитриле в сверхкритических условиях при 250-280°C и 5-6 МПа. Продукты анализировали методом геляпроникающей хроматографии (ГПХ). Определена степень деполимеризации гидролизного лигнина в мономерные фенолы и олигомеры с установлением ММР в указанных условиях.

Список источников

1. Боброва Н.А., Коклин А.Е., Богдан Т.В., Мишанин И.И., Богдан В.И. Термическое и гетерогенно-каталитическое превращение гидролизного лигнина в 1,4-диоксане. // Доклады Российской Академии наук. Химия, науки о материалах. 2023. Т. 509. С.102-108.
2. Боброва Н.А., Коклин А.Е., Богдан Т.В., Машенко Н.В., Коротаева А.М., Богородский С.Э., Богдан В. И. Двухстадийная термическая и гетерогенно-каталитическая трансформация гидролизного лигнина в среде сверхкритического н-гексана // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2024. Т. 19. N 2. С. 82-94.
3. Боброва Н.А., Мишанин И.И., Коклин А.Е., Богдан В.И. Трансформация гидролизного

лигнина в водной среде в суб- и сверхкритических условиях. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2021. Т. 16. N 3. С. 19-24.

4. Bogdan T.V., Bobrova N.A., Koklin A.E. et al. Structure of aqueous solutions of lignin treated by sub- and supercritical water: Experiment and simulation // J. Molec. Liq. 2023. Vol. 383. 122030.

5. Bogdan T.V., Koklin A.E., Mashchenko N.V. et al. Experimental and simulation study of lignin depolymerization in water–ethanol sub- and supercritical medium // J. Molec. Liq. 2024. Vol. 415. 126284.

СТ-1

ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В КАЧЕСТВЕ ЗЕЛЕННОГО РАСТВОРИТЕЛЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БАВ БУРЫХ МОРСКИХ ВОДОРОСЛЕЙ

Гармонов Д.А.^{1*}, Хитров А.А.², Ожимкова Е.В.¹, Долуда В.Ю.¹, Сульман М.Г.¹

1- Тверской государственный технический университет, г. Тверь

2- Воронежский государственный университет инженерных технологий, г.Воронеж

**dgarmonov@npobit.com*

Применение сверхкритических флюидов для извлечения биологически активных веществ из растительного сырья является перспективным методом с высоким показателем экологической безопасности. Наиболее распространённым растворителем при сверхкритической флюидной экстракции является диоксид углерода в сверхкритическом состоянии, что обусловлено низкой токсичностью, невоспламеняемостью и доступностью данного соединения. При этом критическая точка диоксида углерода характеризуется температурой 31,1 °С и давлением 7,29 МПа. Также при варьировании таких параметров как температура и давление изменяется растворяющая способность диоксида углерода в сверхкритическом состоянии, что позволяет достичь селективного извлечения биологически активных веществ [1].

Бурые морские водоросли являются перспективным и многообещающим возобновляемым источником биологически активных веществ. Традиционные подходы извлечения биоактивных соединений из растительного сырья имеют ряд ограничений при применении их к бурым морским водорослям, что обусловлено наличием сложной и высокоупорядоченной матрицы клеточной стенки, состоящей из белков, полисахаридов и полифенолов [2].

Наибольший интерес при применении диоксида углерода в сверхкритическом состоянии в качестве растворителя для извлечения биологически активных веществ бурых морских водорослей представляют свободные жирные кислоты, липиды, каротиноиды и их производные, а также хлорофиллы [3]. При этом степень извлечения данных соединений зависит от температуры, давления, продолжительности процесса, степени дисперсности подготовленной биомассы и скорости потока в случае проточной системы [4]. В данной работе была исследована зависимость выхода экстракта от температуры проведения процесса.

Талломы бурой морской водоросли *Fucus vesiculosus*, собранные в период с 5 по 15 августа 2023 года в прибрежной зоне острова Большой Жужмуй, были предварительно промыты дистиллированной водой для удаления морской соли и других загрязнителей, лиофильно высушены и измельчены. Для исследования была отобрана фракция с размером частиц 50-100 мкм.

Анализ экстрактивных веществ осуществлялся с помощью газового хроматографа, снабженного пламенно-ионизационным детектором, с применением соответствующих стандартов. Извлечения экстрактивных веществ осуществлялось в аппарате Сокслета с применением ацетона в качестве растворителя.

Было обнаружено, что исследуемая бурая морская водоросль характеризуется высоким содержанием олеиновой кислоты (0,79 мг/г с.в.) и фукостерола (1,59 мг/г с.в.).

Сверхкритическая флюидная экстракция проводилась в аппарате проточного типа при скорости потока диоксида углерода 10 мл/мин и давлении 150 атм при 50, 60, 70°C в течение 60 минут. Экстракт анализировали по вышеописанному методу. Выход экстрактивных веществ определяли гравиметрически.

Наибольший выход наблюдался при температуре в 70 °C и составил 2,75% от сухого веса биомассы бурой морской водоросли *Fucus vesiculosus*. При этом олеиновая кислота являлась доминирующим соединением в полученном экстракте и составляла 2,3% от сухого веса экстракта, а степень извлечения фукостерола составила 5,3% от его содержания в биомассе.

Работа выполнена при финансовой поддержке ООО НПО «Биомедицинские Инновационные Технологии».

Список источников

- [1] Ivahnov A.D., Skrebets T.E., Bogolitsyn K.G. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*. 2014, 4, 177.
- [2] Yamping L., Zheng Y., Ye Z., Yuanyuan Y., Peiyao W., Balázs I., Ann CY W., Yves S Y H. Damao W. *Marine Drugs*. 2021, 19(11), 620.
- [3] Quitain A.T., Kai T., Sasaki M., Motohobu G. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2013, 61(24), 5792.
- [4] Zayed A., Finkelmeier D., Hahn T., Rebers L., Shanmugam A., Burger-Kentischer A., Ulber R. *Marine Drugs*. 2023, 21(1), 48.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОЖИЖЕНИЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОМАССЫ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СПИРТАХ

Степачёва А.А. *, Манаенков О.В., Маркова М.Е., Терешина Е.Д., Тарасова А.А.,

Ершова Е.А., Сульман М.Г., Матвеева В.Г.

Тверской государственный технический университет, г. Тверь

**a.a.stepacheva@mail.ru*

Биомасса в настоящее время является наиболее распространенным видом возобновляемой энергии, и ее ценность постоянно растет. Биомасса считается альтернативными источником энергии, который может минимизировать зависимость энергетики от ископаемого топлива. Для превращения биомассы в жидкое топливо и продукты с высокой добавленной стоимостью используются различные методы, среди которых наиболее часто выделяют пиролиз, гидротермальную карбонизацию, ожижение и газификацию [1, 2].

Ожижение в настоящее время рассматривается как наиболее перспективная технология, которая, однако, требует большого числа исследований для разработки эффективных технологических решений. В качестве растворителей для ожижения биомассы наиболее часто используется вода в суб- или сверхкритическом состоянии (гидротермальное ожижение) или другие полярные растворители (сольвотремальное ожижение) [3, 4].

Гидротермальное ожижение признается одним из наиболее эффективных методов ожижения биомассы в связи с тем, что вода считается более безопасным и экологичным растворителем. Однако, некоторые компоненты биомассы (например, лигнин) плохо растворяются в водной среде, что затрудняет процесс конверсии. Низкомолекулярные спирты часто используются для извлечения лигнина и в последние годы все чаще – для ожижения биомассы. Такие растворители эффективно растворяют молекулы биополимеров, имеют низкую стоимость, легко отделяются от реакционной среды и могут быть получены из возобновляемого сырья [5, 6].

Спирты в ожижении используются в нескольких возможных технологиях: (1) как самостоятельный реагент, (2) в совокупности с водородом, (3) совместно с муравьиной кислотой, и (4) с окислительными агентами. В первом варианте ожижение осуществляется как некаталитически (при температуре 200-400 °С), так и в присутствии катализаторов,

что позволяет снизить температуру процесса до 200-300 °С, а также использовать спирты как донор водорода [7].

В данной работе проведена оценка влияния спиртов в сверхкритическом состоянии (при температуре и давлении выше критической точки) на ожижение различных типов растительной и древесной биомассы, а также ее компонентов. Процессы ожижения проводились в диапазоне температур 240-300°С в присутствии бифункциональных катализаторов, содержащих частицы благородных металлов и/или оксиды переходных металлов. В качестве растворителей исследовались метанол, этанол, пропанол-2 и бутанол-1. Процесс ожижения проводился как в безводородной атмосфере, так и с использованием водорода. В качестве сырья использовались опилки и кора хвойных пород деревьев, а также сельскохозяйственные отходы (костра льна и солома ячменя).

Исследования показали, что ожижение биомассы в среде метанола, этанола и изопропанола позволяет достичь высокой конверсии лигнина (>90%) при его использовании в качестве сырья. Конверсия целлюлозы в спиртах оказалась несколько меньше, чем в водной среде (~70%) из-за более низкой растворимости. Исследования на реальной биомассе показали также довольно высокую конверсию (до 80%) при использовании спиртов в присутствии водорода. Бутанол-1 в виду высокой критической точки показал наименьшую конверсию (<45%).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-79-00009).

Список источников

- [1] Yan P., Wang H., Liao Y., Wang C. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2023**. 178. 113219.
- [2] Jing Y., Guo Y., Xia Q., Liu X., Wang Y. *Chemistry*. **2019**. 5(10). 2520-2546.
- [3] Perez E., Abad-Fernandez N., Lourencon T., Balakshin M., Sixta H., Cocero M.J. *Biomass and Bioenergy*. **2022**. 163. 106536.
- [4] Patil V., Adhikari S., Cross P., Jahromi H. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2020**. 133. 110359.
- [5] Hu J., Zhang S., Xiao R., Jiang X., Wang Y., Sun Y., Lu P. *Bioresource Technology*. **2019**. 279. 228-233.
- [6] Kong X., Liu C., Xu W., Han Y., Fan Y., Lei M., Li M., Xiao R. *Fuel Processing Technology*. **2021**. 218. 106869.
- [7] Phongpreecha T., Christy K.F., Singh S.K., Hao P., Hodge D.B. *Bioresource Technology*. **2020**. 316. 123907.

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ ПРИ «ХОЛОДНОМ» СПЕКАНИИ БЕМИТА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Холодкова А.А.^{1,2}, Корнюшин М.В.², Арбанас Л.А.², Хрусталеv А.Н.², Смирнов А.В.²,

Ивакин Ю.Д.¹

¹*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова*

²*РТУ МИРЭА, Лаборатория керамических материалов и технологий*

anastasia.kholodkova@gmail.com

В течение последнего десятилетия интенсивно развивается комплекс низкотемпературных методов изготовления керамики, основанный на взаимодействии порошкового сырья с водной или водосодержащей средой при температурах ниже 500 °С, который получил название «холодное» спекание (англ. cold sintering process) [1]. Для традиционной керамической технологии такие температуры являются достаточно низкими, и их достижение обычно сопровождается минимальными изменениями в микроструктуре системы. В недавних работах показана возможность изготовления огнеупорной керамики на основе оксида алюминия при пониженных температурах с помощью «холодного» спекания как одной из стадий процесса [2,3], а также напрямую [4]. В настоящей работе впервые проведено исследование кинетики «холодного» спекания порошка бемита в присутствии 20 масс. % воды при механическом давлении 220 МПа в диапазоне температур 390-410°С с образованием пористой корундовой керамики (Рисунок 1). Сложный процесс включает реакцию перехода фазы бемита в корунд с выделением воды, что обуславливает порообразование, и одновременное спекание материала. Реакция превращения бемита в корунд имеет топохимический характер, что согласуется с более ранними данными о подобном процессе, протекающем в порошках при их обработке паром или сверхкритическим водным флюидом в автоклаве [5]. Дана оценка кажущейся энергии активации сложного процесса, которая составила около 600 кДж/моль. Особенности изменения фазового состава и микроструктуры керамики при «холодном» спекании порошка бемита позволяют выделить в данном процессе следующие стадии: (1) зародышеобразование корунда в объеме бемита, (2) рост кристаллов корунда, сопровождаемый образованием пор между ними за счет выделения воды, (3) агломерацию и срастание нано- и субмикронных кристаллов корунда с понижением поверхностной энергии, (4) рост микронных зерен корунда, обладающих характерной гексагональной огранкой. Изготовленная корундовая керамика имеет открытую пористость и

проницаемость для воды более 5000 л/м² ч бар [6] и может рассматриваться как перспективный и доступный материал для создания фильтрующих систем.

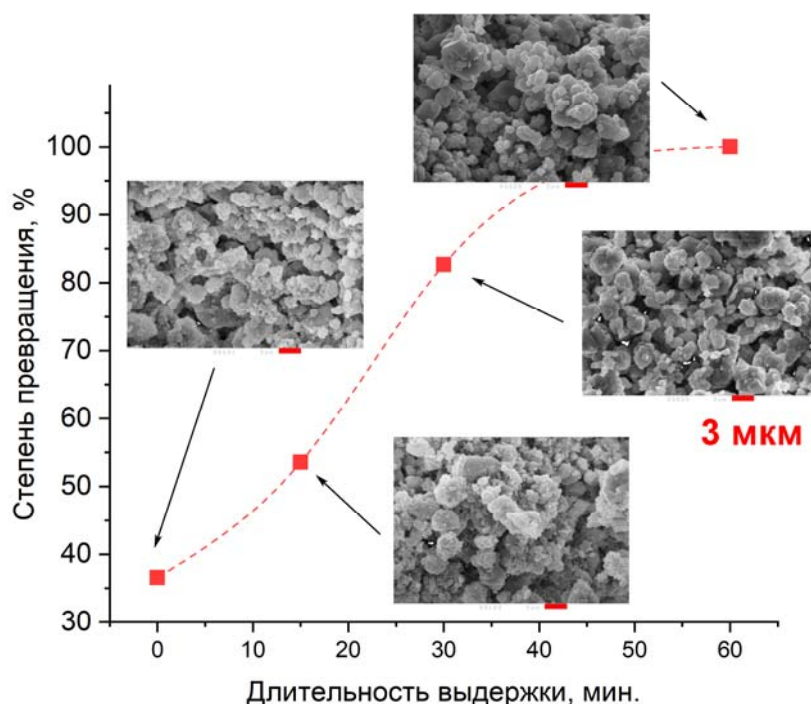


Рисунок 1. Кинетическая кривая превращения берита в корунд с одновременным спеканием керамики при температуре 390°C и механическом давлении 220 МПа в присутствии 20 масс. % воды и соответствующие СЭМ-изображения сколов материалов

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-73-00318.

Список источников

1. Ndayishimiye A. et al. Open Ceram. 2 (2020) 100019.
<https://doi.org/10.1016/j.oceram.2020.100019>.
2. Kang S. et al. J. Eur. Ceram. Soc. 43 (2023) 478–485.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.10.039>
3. Suleiman B. et al. Ceram. Int. 48 (2022) 13531–13540.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.232>
4. Kholodkova A.A. et al. Ceramics. 7(3) (2024) 1030-1042.
<https://doi.org/10.3390/ceramics7030067>
5. Ivakin, Yu.D. et al. Russ. J. Phys. Chem. B 3 (2009) 1019–1034.
<https://doi.org/10.1134/S199079310907001X>
6. Kholodkova A.A. et al. Fine Chemical Technologies. 19(4) (2024) 337-349.
<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-337-349>

СИНТЕЗ ТИТАНАТА БАРИЯ, ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ ЦЕРИЯ, В ВОДНОЙ СРЕДЕ НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

Холодкова А.А.^{1,2}, Ивакин Ю.Д.¹, Хрусталеv А.Н.², Фионов А.С.³, Данчевская М.Н.¹

¹*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова*

²*РТУ МИРЭА, Лаборатория керамических материалов и технологий*

³*ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН*

anastasia.kholodkova@gmail.com

Мелкокристаллический титанат бария BaTiO_3 хорошо известен как основа многих керамических и композиционных диэлектрических материалов благодаря высоким значениям его диэлектрической проницаемости и достаточно низкому тангенсу угла диэлектрических потерь [1]. Перовскитная структура BaTiO_3 проявляет толерантность к замещению катионов некоторыми другими ионами металлов, в том числе, редкоземельными. Во многих случаях это приводит к проявлению у материалов практически важных эффектов, таких как термоэлектрический или электрокалорический [2,3]. В известных способах синтеза допированного BaTiO_3 введение редкоземельных катионов проводится путем совместной высокотемпературной обработки реагентов (оксидов или солей) или с помощью низкотемпературных методов «мокрой» химии, которые предполагают применение различных растворителей, металлоорганических реагентов и вспомогательных веществ [4]. В результате оба подхода оказываются дорогостоящими и экологически небезопасными. Настоящий доклад посвящен новому низкотемпературному способу синтеза титаната бария, допированного ионами церия, в среде водяного пара с использованием в качестве реагентов простых оксидов титана и бария, а также нитрата церия и аммиака. Процесс включает нанесение нитрата церия на поверхность частиц исходного диоксида титана в водном растворе и затем обработку смеси полученного TiO_2 с оксидом бария паром воды, находящимся в равновесии с жидкостью, в присутствии паров аммиака при температуре 270-350°C в автоклаве. Основой процесса является диффузия ионов бария и церия в объем гидроксильированного TiO_2 , сопровождающаяся фазовым превращением. В результате формируются округлые кристаллические частицы BaTiO_3 , средний размер которых контролируем в диапазоне 130-230 нм путем изменения температуры, продолжительности синтеза и концентрации ионов церия (Рисунок 1). Синтез обеспечивает однородное распределение ионов допанта в объеме продукта при его концентрации до 2,0 ат. %. Введение большего количества допанта приводит к образованию в продукте фазы диоксида церия. В работе также исследованы закономерности изменения ширины запрещенной зоны и характера

электрической проводимости синтезированных порошков при изменении содержания ионов церия.

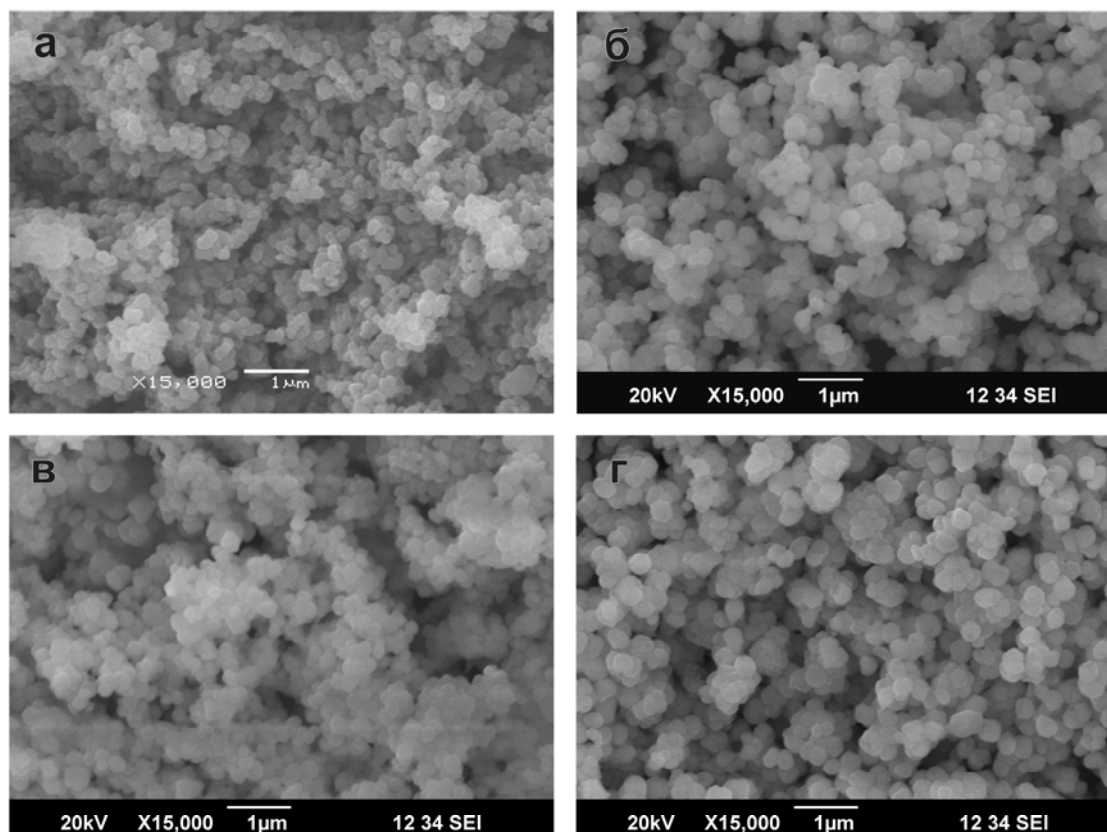


Рисунок 1. Морфология мелкокристаллического BaTiO₃, синтезированного в паре воды при 270 °С, 5,5 МПа в течение 20 ч., с содержанием ионов церия: а – 0,05 ат. %; б – 0,20 ат. %; в – 1,20 ат. %; г – 2,00 ат. %.

Работа выполнена в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (соглашение от 31.03.2025 № 075-15-2025-020, федеральный проект «Университеты для поколения лидеров» национального проекта «Молодежь и дети»).

Список источников

1. Vijatovic M.M. et al. Science of Sintering 40 (2008) 155-165
<https://doi.org/10.2298/SOS0802155V>
2. Chun J. et al. Ceramics International 50 (21B) (2024) 42963-42968
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.08.142>
3. Ma X. et al. Ceramics International 50 (7B) (2024) 12341-412350
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.01.139>
4. Zhang W. et al. J. Industrial and Engineering Chemistry In press (2025)
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2025.05.045>

СИНТЕЗ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕРНОГО ТВЁРДОГО КИСЛОТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Манаенков О.В., Гаврилова Е.П., Кислица О.В., Матвеева В.Г.,

Сульман М.Г.

Тверской государственный технический университет, г. Тверь

ovman@yandex.ru

Левулиновая кислота (ЛК) является одним из самых ценных «платформенных» соединений, получаемых из биомассы [1, 2]. ЛК является предшественником большого количества необходимых для химической промышленности реагентов и широко используется в производстве смазочных материалов, топливных присадок, растворителей [3], хиральных реагентов, смол, фармацевтических препаратов, биологически активных веществ [4]. ЛК можно получить из углеводов, в первую очередь, из фруктозы, посредством последовательных реакций дегидратации и регидратации. Минеральные кислоты являются очень эффективными катализаторами данных процессов. Однако с введением более жёстких экологических стандартов их использование становится менее привлекательным, и альтернативой им могут стать твёрдые кислоты. С этой точки зрения интерес представляет использование в качестве кислотного катализатора сульфированного сверхсшитого полистирола (СПС).

СПС завоевал большую популярность на коммерческом рынке. Благодаря возможности функционализации область применения СПС значительно расширяется. К настоящему времени накоплен обширный опыт использования СПС для синтеза гетерогенных каталитических систем различного назначения [5].

В данном исследовании предложена простая и недорогая методика синтеза твёрдых кислотных катализаторов на основе сульфированного доступного коммерческого сверхсшитого полистирола MN270. Синтезированные образцы были охарактеризованы различными методами и протестированы в реакции конверсии фруктозы в ЛК. Было показано, что сульфирование полимера в концентрированной H_2SO_4 приводит, как минимум, к тысячекратному увеличению концентрации кислотных центров на его поверхности. Сами образцы сохраняют микро-мезопористый характер при уменьшении удельной площади поверхности с 1200 до 650-750 $\text{м}^2/\text{г}$ и являются термически стабильными до температуры 200 °С. Показано, что время сульфирования и температура процесса не оказывают заметного влияния на каталитические свойства SMN270.

При использовании SMN270 в реакции дегидратации фруктозы были получены выходы ЛК до 39,5 % со 100 %-ной конверсией исходного моносахарида. Очевидно, что дальнейшие исследования должны быть направлены на оптимизацию условий реакции для увеличения выхода ЛК, а также на изучение возможности регенерации и повторного использования катализаторов. Можно предположить, что твёрдые кислотные катализаторы на основе СПС могут стать эффективной заменой минеральным кислотам вследствие своей доступности, простоте синтеза, достаточно высоким выходам ЛК, безопасности для окружающей среды и отсутствию проблем с коррозией оборудования. Таким образом, результаты исследования могут стать основой для создания эффективных технологий каталитической конверсии растительной биомассы в ценные химикаты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 25-79-20018).

Список источников

- [1] Kohli K., Prajapati R., Sharma B.K. *Energies*. **2019**. 12. P. 233.
- [2] Yan K., Lafleur T., Wu X., Chai J., Wu G., Xie, X. *Chem. Commun.* **2015**. 51. 6984.
- [3] Demolis A., Essayem N., Rataboul F. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**. 2. 1338.
- [4] Bozell J.J., Moens L., Elliott D.C., Wang Y., Neuenschwander G.G., Fitzpatrick S.W., Bilski R.J., Jarnefeld J.L. *Resour. Conserv. Recycl.* **2000**. 28. 227.
- [5] Manaenkov O., Nikoshvili L., Bykov A., Kislitsa O., Grigoriev M., Sulman M., Matveeva V., Kiwi-Minsker L. *Molecules*. **2023**. 28. 8126.

ОЦЕНКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ И ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ЛАМИНАРИИ ЯПОНСКОЙ (*Saccharina japonica*. L)

Павлова Л.В., Платонов И.А., Беляев Е.С., Кучаев Д.Р., Осипова А.С.

Самарский университет, Самара, Россия

lora-pavlova@mail.ru

Ламинария японская является популярным продуктом питания и переработки. Этот живой организм выступает в качестве природного резервуара йода, а также маннита и альгинатов. Экстракция водой в субкритическом состоянии из ламинарии японской – это один из наилучших способов получения водных растворов биогенного йода, маннита и альгинатов. Дополнительно в субкритических водных экстрактах будут содержаться аминокислоты, жирные и фенольные кислоты. Субкритическая вода позволяет извлечь около 45% йода из ламинарии при 150°C в динамическом режиме. Модификация воды этанолом не способствует увеличению извлечения йода из слоевищ ламинарии японской. При этом максимум извлечения достигается при 130°C. Использование растворов этанола для экстракции в субкритических условиях из ламинарии сопряжено с рядом технических трудностей осуществления процесса, т.к. происходит быстрое набухание частиц ламинарии и затруднение движения экстрагента при динамическом режиме экстракции. В статическом режиме экстракции в субкритических условиях происходит практически полное поглощение сырьем ламинарии японской объема экстрагента, при том же соотношении сырье:экстрагент, что и в динамических условиях. Вероятно, это связано с повышенным давлением, вызывающим ускорение процесса набухания частиц сырья ламинарии японской.

Изучение извлечения субкритической водой другого важного компонента ламинарии японской - маннита - показало, что максимальное извлечение происходит при 150°C. Причем извлечение маннита из ламинарии субкритической водой эффективнее экстракции раствором сульфата меди согласно ГОСТ 26185-84 для оценки содержания маннита в водорослях.

Содержание альгиновых кислот от температуры процесса динамической экстракции субкритической водой практически не зависит и остается на уровне 11% от массы экстракта.

Главными достоинствами водных экстрактов ламинарии является их биодоступность, это определяет возможность использования в качестве замены водной основы продуктов питания, парфюмерно-косметической продукции, лекарственных средств.

**SLIPS-ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ,
ВСПЕНЕННЫХ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА**

Пестрикова А.А.¹, Грицевич Д.К.¹, Казарян П.С.¹, Кондратенко М.С.²

¹*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН,
119334, Москва, ул. Вавилова, д.28, стр.1.*

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический
факультет, 119991, ГСП-1, Москва Ленинские Горы*

E-mail pestrikova@ineos.ac.ru

Актуальной темой исследований является изучение путей по созданию покрытий с управляемыми омнифобными свойствами, обладающих низкой адгезией к воде, маслам и другим тестовым жидкостям. SLIPS (slippery liquid-infused porous surfaces) покрытия на основе полимерных пленок демонстрируют самовосстанавливающиеся, антимикробные, антиобледенительные, антикоррозийные свойства, что делает их перспективными материалами для решения широкого круга прикладных задач.

Интересным представляется создать матрицу для SLIPS-покрытия путем вспенивания полимерных пленок в среде сверхкритического диоксида углерода (СК- CO_2), которую затем возможно импрегнировать жидкостью с низким поверхностным натяжением (маслом) для получения самоочищающихся поверхностей.

Известно, что полистирол, ПЭТ, ПММА, полиуретаны и другие широко распространенные полимеры можно эффективно вспенивать в СК CO_2 , при этом размером пор, их структурой и глубиной образования можно управлять, варьируя температуру, давление и скорость декомпрессии [1]. Однако, для SLIPS матриц необходимо наличие открытых пор на поверхности, поэтому в рамках данной работы мы вспенивали пленки ПЭТ, спрессованные перед экспозицией в CO_2 и in-situ в реакторе, чтобы после декомпрессии и разделения плёнок получить необходимую морфологию поверхности [2].

В рамках работы была исследована возможность получения пористых матриц для SLIPS покрытий путем вспенивания ПЭТ с использованием СК CO_2 и силиконового масла (ПЭС-5) в качестве вспенивающих агентов. В зависимости от условий обработки нам удалось получить образцы ПЭТ с различной пористостью. Вспенивание в СК CO_2 позволило получить нано/микропористый ПЭТ, тогда как вспенивание в ПЭС-5 давало макропористые структуры с неравномерным распределением пор по толщине образца. В результате вспенивания ПЭТ в СК CO_2 при температуре 175 °С и плотности CO_2 0,6 г/см³

были получены образцы с внутренней структурой, похожей на открытые каналы диаметром до 50 нм. В результате вспенивания ПЭТ, насыщенного в жидком (Ж) CO₂ плотностью 1 г/см³ при температуре 5°C, в силиконовом масле ПЭС-5 при 200 °C были получены эластичные, высокопористые образцы с диаметром пор от 20 до 100 мкм. Вспенивание ПЭТ с одновременным прессованием в реакторе с помощью специально сконструированного ручного пресса позволило получить интересный результат. При вспенивании в СК CO₂ получены плотные, высокопористые образцы со средним диаметром пор 50 нм. В результате сжатия ПЭТ в прессе во время вспенивания в ПЭС-5 получены образцы с неоднородной морфологией: пористые края (поры ~50 мкм) и плотный, свободный от пор центр.

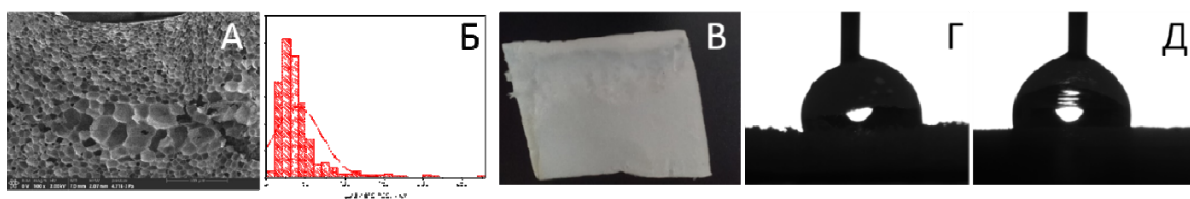


Рисунок 1. А) СЭМ фото сколов пленки ПЭТ, Б) гистограмма распределения пор по диаметру, В) фото среза ПЭТ; капля воды на поверхности, Г) с большей шероховатостью, Д) с меньшей шероховатостью.

На основе образца ПЭТ, насыщенного в Ж CO₂ и вспененного в масле ПЭС-5, было получено SLIPS покрытие с лубрикантами Krytox 1506 и ПЭС-5. Матрица ПЭТ обладает разнородной поверхностью, области с большей шероховатостью показали гистерезис КУ больше 30° для обоих лубрикантов, а области с меньшей шероховатостью продемонстрировали гистерезис КУ порядка 20°, что соответствует нескольким покрытиям.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта РНФ № 22-73-10185.

[1]. Joseph A. Sarver, Erdogan Kiran, Foaming of polymers with carbon dioxide – The year-in-review – 2019, The Journal of Supercritical Fluids, Volume 173, 2021,105166, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105166>.

[2]. Cuifang Lv, Xia Liao, Fangfang Zou, Wanyu Tang, Yaguang Yang, Shaowei Xing, Guangxian Li, Green and effective fabrication of porous surfaces with adjustable cell structure by foaming at incomplete healed polymer–polymer interface, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 645, 2023, Pages 743-751, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.04.167>.

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ
ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В СКФ-СРЕДЕ:
ANSYS FLUENT VS ASPEN HYSYS**

Аетов А.У.¹, Захаров А.С.¹, Рагулин А.А.^{1,2}, Гильмутдинов И.М.¹

¹*ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический
университет», г. Казань*

²*Публичное акционерное общество «Казаньоргсинтез», г. Казань*

E-mail: aetovalmaz@mail.ru

В работе на основе экспериментальных данных по определению теплофизических свойств и процесса переработки методом сверхкритического водного окисления [1] стока эпексидирования пропилена предприятия ПАО «Нижекамскнефтехим» (ПАО «Сибур Холдинг»), содержащего: ацетофенон; фенол; монопропиленгликоль и др., проведено моделирование в Ansys Fluent и Aspen Hysys. Fluent использован для детального анализа гидродинамики и кинетики, Hysys — для равновесного моделирования процессов. Программные продукты для автоматизированного проектирования компании Aspen Technologies Inc широко используются в настоящее время для инженерных расчётов и моделирования, являются основой проектирования новых технологических процессов или модернизации существующих с целью улучшения их производственных показателей.

С помощью лицензированного (v.12-ENG, № 116976) программного обеспечения для автоматизированного проектирования Aspen Hysys смоделирован технологический процесс переработки органических компонентов в СКФ-среде (объем переработки исследуемого стока составляет 2923 кг/ч).

Дополнительно с использование лицензированного (v. 2020 R1, № 657938) программного продукта Ansys Fluent было проведено моделирование в спроектированном и запатентованном ранее автором доклада реакторе [2].

На рисунке 1 приведено сравнение эффективности утилизации водного стока лабораторного исследования и применяемых методов моделирования, гистограммы демонстрируют, как изменяется эффективность утилизации в зависимости от метода исследования, и позволяют визуально оценить точность применяемых моделей относительно практических измерений.

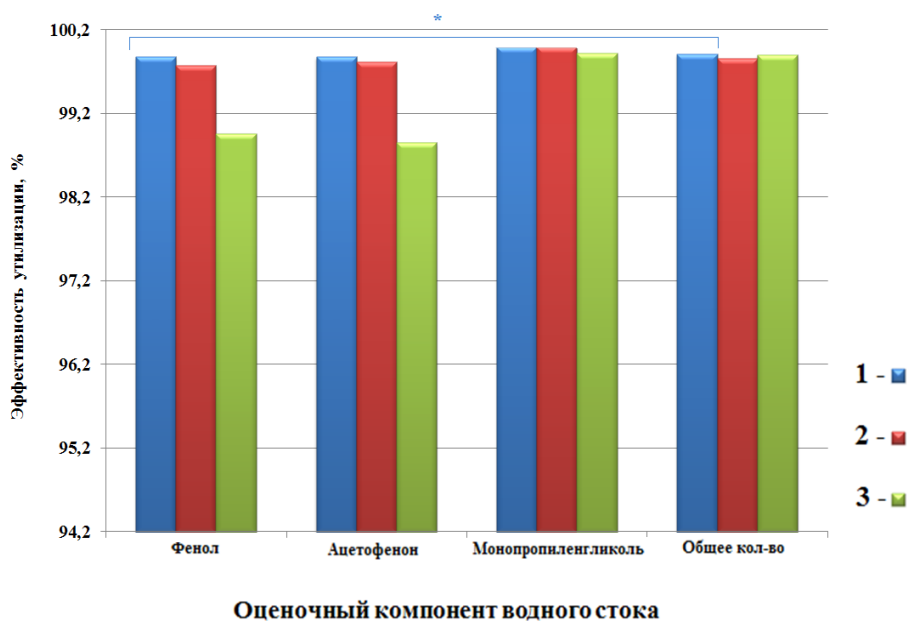


Рисунок 1 – Сравнение эффективности переработки водного стока (основных компонентов) лабораторного исследования [1] и применяемых методов моделирования (при $T = 773,15 \text{ K}$; $P = 22,5 \text{ МПа}$): 1 – эксперимент; 2 - Aspen Hysys; 3 - Ansys Fluent

Анализ выявил, что Ansys Fluent точнее предсказывает утилизацию органики за счет детального учета турбулентности и тепло-массопереноса, тогда как Aspen Hysys, использующий упрощенные модели, показывает меньшую точность. Однако для фенола и ацетофенона результаты расходятся. Оба пакета пригодны для инженерных расчетов, но Fluent предпочтительнее для научных исследований благодаря точному моделированию гидродинамики и кинетики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №22-19-00117-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Mazanov S. V. Heterogeneous Catalytic and Non-Catalytic Supercritical Water Oxidation of Organic Pollutants in Industrial Wastewaters: Effect of Operational Parameters / S. V. Mazanov, Q. M. Phan, A. U. Aetov [et al.] // Symmetry. – 2023. – Vol. 15, No. 2. – P. 340.
- [2] Аетов А. У. Реактор с индукционным нагревом для осуществления химических реакций в сверхкритических условиях / А. У. Аетов, Р. А. Усманов, И. Р. Габитов, С. В. Мазанов, Ф. М. Гумеров // Патент РФ № 171030. – 2017.

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА ФТОРПАРАФИНА В СРЕДЕ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА ГИДРОФОБНЫЕ
СВОЙСТВА ВЫСОКОПОРИСТОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА**

А.С. Беспалов¹, И.Э. Салимов¹, С.Л. Лонский¹, Е.В. Куршев¹, А.В. Князев¹,
Р.Р. Раффи², А.Ю. Николаев²

1 - НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 105005, Москва, ул. Радио, д. 17;

2 - ИИЭОС РАН, 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1;

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

Проанализировано влияние концентрации фторпарафина марки ППУ-90 в среде сверхкритического диоксида углерода на гидрофобные свойства образцов высокопористого керамического материала (ВПКМ). Установлено влияние концентрации фторпарафина марки ППУ-90, растворенного в сверхкритическом диоксиде углерода на гидрофобные свойства ВПКМ. Экспериментально подобрано минимальное количество загружаемого гидрофобного агента, при котором возможно придание высокогидрофобного состояния ВПКМ. Доказано равномерное распределение гидрофобного покрытия из СК-СО₂ во всем объеме ВПКМ. Подтверждена теория о значительном влиянии скорости декомпрессии флюида на значение контактного угла смачивания модифицированного ВПКМ. Данные исследования позволят минимизировать материальные затраты при модифицировании ВПКМ за счет значительного сокращения применяемого дорогостоящего гидрофобизатора при сохранении высоких гидрофобных свойств на том же уровне.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта РНФ № 24-23-00580.

**ПОЛУЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ КОРЫ ОСИНЫ
(*POPULUS TREMULA L.*) СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА**

Д.Ю. Яруллин, С.А. Коваленко, Я.Ю. Корепанова, И.М. Абдулагатов, В.Ф. Хайрутдинов
ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет,

Казань, Россия.

yarul.lenar@gmail.com

Проблема эффективного использования отходов деревообрабатывающей промышленности становится все более актуальной в свете ужесточения экологического законодательства. Значительная часть сырья, составляющая до 50% от общего объема заготавливаемой древесины, включая ветви, листья, кору и некондиционную древесину, традиционно отправляется на свалку или используется крайне неэффективно, например, для некачественного топлива. Это приводит к значительным экологическим и экономическим потерям. Между тем, эти «отходы» представляют собой богатейший источник ценных химических соединений, которые могут найти широкое применение в различных отраслях.

О полезных свойствах коры осины (*Populus tremula l.*) известно еще с древних времен. В ее коре множество биологически активных веществ: ароматические и жирные кислоты, дубильные вещества, углеводы (рафиноза, фруктоза) и фенолгликозиды. Почка осины содержит эфирные масла, смолы, флавоны и минеральные соли. Листья осины богаты различными витаминами, в том числе витамином *E*, каротином, каротиноидами и различными ферментами. Кора и листья осины содержат биологически активные вещества, в частности салицин, который входит в состав некоторых лекарственных препаратов.

Методом сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода получены экстракты *Populus tremula l.* при температуре 313,15 К и давлениях 15, 20, 30 МПа. Также для сравнения количественных показателей по содержанию витамина *E* и антиоксидантных свойств получен экстракт *Populus tremula L.* традиционным способом. Методом ГХ/МС установлен индивидуальный состав исследуемых экстрактов. Количественное определение витамина *E* в экстрактах спектрофотометрическим методом показало, что наибольший выход достигается при давлении 30 МПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00 (Сверхкритические флюидные технологии в переработке полимеров (FZSG-2023-0007)).

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОНИЗАЦИИ N-БУТИЛ-N-МЕТИЛ-1-
ФЕНИЛПИРРОЛО[1,2-А]ПИРИДИН-3-КАРБОКСАМИДА МЕТОДОМ БЫСТРОГО
РАСШИРЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА НА КИНЕТИКУ
РАСТВОРЕНИЯ ИЗ ТАБЛЕТОК**

Маркеев¹ В.Б., Воробей² А.М., Тишков¹ С.В., Блынская¹ Е.В.,
Паренаго² О.О., Дорофеев¹ В.Л.

1 – ФГБНУ «ФИЦ оригинальных и перспективных биомедицинских и фармацевтических технологий», Москва, Россия.

2 – Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия.

Email: markeev_vb@academpharm.ru

До 40% представленных на рынке активных фармацевтических субстанций (АФС) и более 90% соединений-кандидатов с фармакодинамической активностью плохо растворимы в воде и относятся ко II и IV классам биофармацевтической классификации (БКС) [1]. Это может негативно влиять на их биодоступность и усложнять разработку новых лекарственных препаратов (ЛП) [2]. ГМЛ-3 представляет собой оригинальное соединение, разработанное в ФГБНУ «ФИЦ оригинальных и перспективных биомедицинских и фармацевтических технологий». ГМЛ-3 практически нерастворим в воде, что является проблемой при создании перорального ЛП [3]. Однако, данное соединение растворимо в CO₂, что делает возможным его перекристаллизацию/микронизацию методом быстрого расширения сверхкритического флюида (RESS) и разработку состава таблеток на основе микронизированной АФС [4]. Целью нашего исследования являлось разработка таблеток ГМЛ-3 с микронизированной методом RESS АФС ГМЛ-3 с улучшенной кинетикой растворения. Использование метода RESS для микронизации АФС ГМЛ-3 позволило получить полиморфную форму АФС (Форма 2) и провести сравнительную кинетику растворения модельных составов таблеток ГМЛ-3 с АФС до/после микронизации методом RESS (Таблица 1).

Таблица 1. Составы таблеток ГМЛ-3

Состав (мг)	№1	№2	№3	№4
ГМЛ-3 (Форма 1)	1	-	1	-
ГМЛ-3 (Форма 2)	-	1	-	1
МКЦ (VIVAPUR®)	30	30	30	30
Лактоза (Lactochem®)	59	59	54	54
Soluplus®	5	5	10	10
Кроскармеллоза натрия (VIVASOL®)	2	2	2	2
Polyplasdone™ XL	2	2	2	2
Магния стеарат	1	1	1	1
Всего	100	100	100	100

Полученные таблетки ГМЛ-3 исследовались согласно методике «Растворение для твердых дозированных лекарственных форм» (ГФ XV, ОФС.1.4.2.0014). В итоге составы с АФС ГМЛ-3 после RESS обладали лучшей кинетикой растворения (более 75% за 45 мин) в среду воды очищенной, решая тем самым проблему плохой растворимости АФС.

1. AL-Japairai, K.; Almurisi, S.H.; Mahmood, S.; Madheswaran, T.; Chatterjee, B.; Sri, P.; Ahmad Mazlan, N.A.B.; Hagbani, T.A.; Alheibshy, F. Strategies to improve the stability of amorphous solid dispersions in view of the hot melt extrusion (HME) method. *Int. J. Pharm.* 2023, 647, 123536.
2. Saberi, A.; Kouhjani, M.; Yari, D.; Jahani, A.; Asare-Addo, K.; Kamali, H.; Nokhodchi, A. Development, recent advances, and updates in binary, ternary co-amorphous systems, and ternary solid dispersions. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 2023, 86, 104746.
3. Markeev, V. B., Blynskaya, E. V., Alekseev, K. V., Dorofeev, V. L., Marakhova, A. I., & Vetcher, A. A. (2025). Creation of Long-Term Physical Stability of Amorphous Solid Dispersions N-Butyl-N-methyl-1-phenylpyrrolo[1,2-a]pyrazine-3-carboxamide, Resistant to Recrystallization Caused by Exposure to Moisture. *Materials*, 18(1), 203.
4. Markeev, V. B., Tishkov, S. V., Vorobei, A. M., Parenago, O. O., Blynskaya, E. V., Alekseev, K. V., Marakhova, A. I., & Vetcher, A. A. (2023). Modeling of the Aqueous Solubility of N-butyl-N-methyl-1-phenylpyrrolo[1,2-a] pyrazine-3-carboxamide: From Micronization to Creation of Amorphous–Crystalline Composites with a Polymer. *Polymers*, 15(20), 4136.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ИБУПРОФЕНА ПО РАЗМЕРАМ В ПРОЦЕССЕ RESS НА ОСНОВЕ НЕЙРОННОЙ СЕТИ

Ровенко В.В., Семенов Т.А., Елифанов Е.О., Мишаков Г.В., Минаев Н.В., Гарматина А.А.,

Мареев Е.И.

123182, г Москва, НИЦ Курчатовский институт

rovenko.vladimir@physics.msu.ru

В данной работе мы предлагаем осуществлять контроль за формированием субмикронных частиц в процессе RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions) на примере ибупрофена с помощью измерения индикатрис рассеяния зондирующего лазерного излучения. При размерах наночастиц ($d \leq 1$ мкм) можно ожидать, что их преобладающая форма близка к сферической. В таком случае может быть применено решение задачи Ми рассеяния света на сферических частицах. Параметры распределения частиц подбирались в процессе сопоставления решения прямой задачи рассеяния (моделирование индикатрисы рассеяния) и экспериментальных данных. “Ручной” подбор формы и параметров распределения – трудоемкая и времязатратная работа. Разработан программный пакет, реализующий систему сопоставления, основанный на нейронных сетях [1-2]. Работа нейронной сети реализована на основе пяти линейных слоев, каждый из которых состоял из 1024 нейронов. Обучение проводилось на графической карте Nvidia RTX 3070. Параметры обучения были заданы следующим образом: размер памяти — 100 000 элементов, размер батча — 1024 элемента, скорость обучения — 10^{-4} , оптимизатор — Adam, критерий ошибки — среднеквадратичная ошибка (MSE), скорость затухания ошибки — 5×10^{-4} . В качестве входных данных загружаются измерения индикатрис рассеяния (угловая зависимость сигнала рассеяния в струе частиц). Интеграция с теорией Ми встроена в предварительно рассчитанную базу данных. Теоретическая база содержит предварительно рассчитанные модельные данные для различных логнормальных распределений частиц ибупрофена. База данных содержит для ибупрофена всего 31500 случаев. В результате проведено сравнение полученных с помощью нейросети данных с данными, полученными при post-mortem анализе. Показано, что данный алгоритм позволяет находить распределение субмикронных частиц, с хорошей точностью ($>95\%$ и хорошим совпадением с “ручным подбором”), описывающее экспериментальные данные, используя предварительно рассчитанную теоретическую базу данных распределений, сопоставляя с ней экспериментальные данные (рис. 1).

Работа выполнена в рамках гранта РНФ 23-79-10188.

ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ, ПОЛУЧАЕМЫХ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Мазанов С.В., Аетов А.У., Монахов И.И.

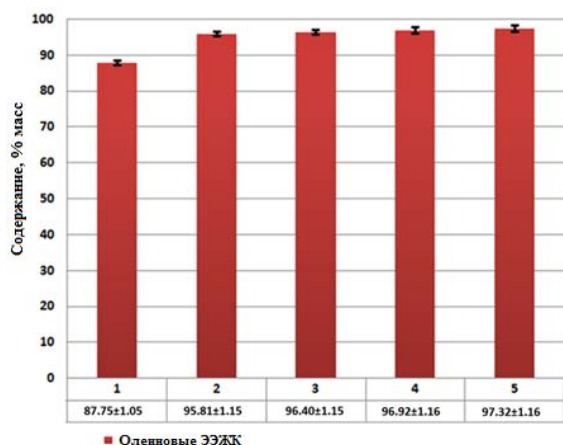
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Казанский национальный исследовательский технологический
университет»

serg989@yandex.ru

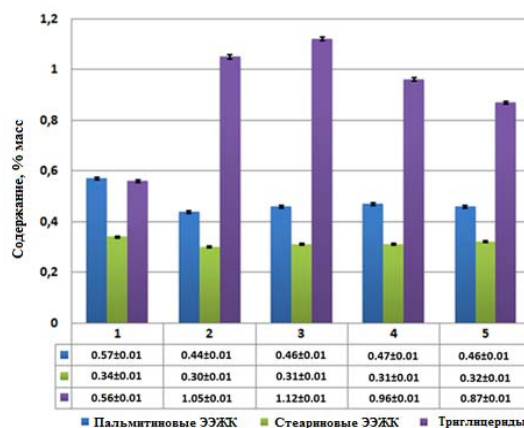
Экспериментально осуществлена некаталитическая и каталитическая реакция переэтерификации в СКФ условиях в непрерывном режиме при $t=274\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=18\text{ МПа}$, мольном соотношении этиловый спирт/рапсовое масло – 25:1, при количестве катализатора 2,5 % масс, продолжительностью 25 мин.

Разделение продукта реакции было проведено на центрифуге с охлаждением марки Hanil Scientific Smart 17 Plus. Рабочие параметры проведения процесса были следующие: температура + 4 $^{\circ}\text{C}$; количество оборотов в секунду – 6000 об/сек; длительность центрифугирования – 10 мин.

Получены результаты хроматографического анализа образцов биодизеля после разделения (рис. 1) и оставшегося осадка (рис. 2).

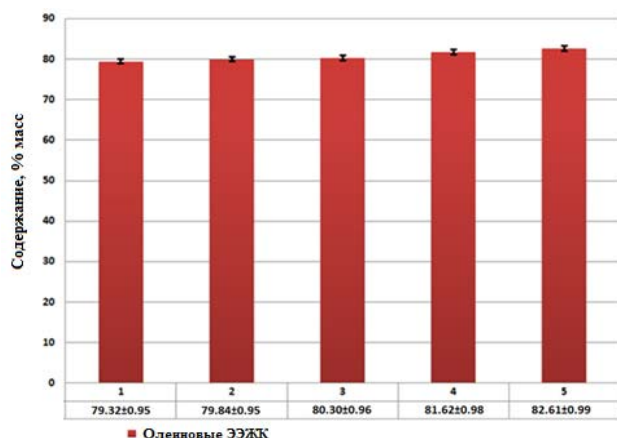


А

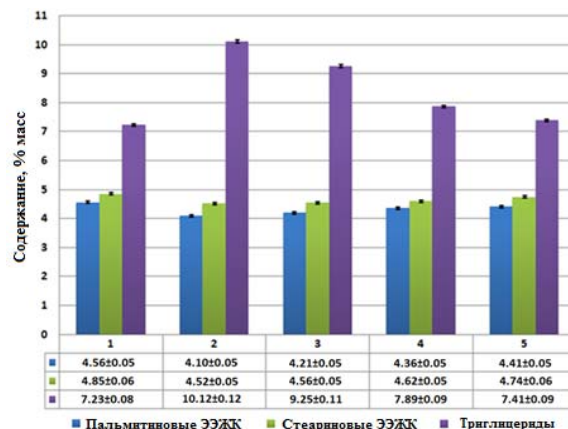


Б

Рис. 1. Содержание этилолеата (А) и этилпальмитата, этилстеарата и непрореагировавших триглицеридов (Б) в продукте реакции после центрифугирования, полученного: 1 – без катализатора; 2 – с использованием Al_2O_3 ; 3 – с использованием $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$; 4 – с использованием AlOOH ; 5 – с использованием CaO/AlOOH



А



Б

Рис. 2. Содержание этилолеата (А) и этилпальмитата, этилстеарата и непрореагировавших триглицеридов (Б) в осадочном продукте, полученного: 1 – без катализатора; 2 – с использованием Al_2O_3 ; 3 – с использованием $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$; 4 – с использованием AlOOH ; 5 – с использованием CaO/AlOOH

По результатам анализа (рис. 1, 2) можно наблюдать снижение количества непрореагировавших триглицеридов и этиловых эфиров насыщенных жирных кислот (пальмитиновых, стеариновых и др.). При этом растет концентрация этилолеата в общей массе смеси. Ее количество вместе с другими основными ЭЭЖК для образцов 2-5 (рис. 1) превышает значение 96,5 % масс, что, исходя из стандарта EN14214, делает полученное после центрифугирования топливо пригодным к использованию по требуемому количеству эфиров в продукте реакции.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №23-79-10304, <https://rscf.ru/project/23-79-10304/>).

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ ЦЕЛЕВАЯ КОМПОНЕНТА
(ЭФИРЫ ПАЛЬМИТИНОВОЙ, ОЛЕИНОВОЙ ЖИРНЫХ КИСЛОТ) -
ЭКСТРАГЕНТ**

Мазанов С.В., Накипов Р.Р., Зарипов З.И., Аетов А.У., Монахов И.И.

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Казанский национальный исследовательский технологический
университет»*

serg989@yandex.ru

Целью настоящей работы явилось исследование фазового состояния этилолеата и этилпальмитата в околокритической области состояния с использованием оптической ячейки высокого давления на предмет установления условий реализации сверхкритических состояний с различными экстрагентами (фреон R404A, этилен).

При исследовании фазового состояния бинарных термодинамических систем использованы: этилолеат марки "Ч", Research Laboratories Pvt.Ltd, ($n_D^{20} = 1,450$, $\rho_4^{20} = 870$ кг/м³); этилпальмитат марки "Ч", предоставленный Tokyo chemical industry CO, Ltd ($n_D^{20} = 1,4395$, $\rho_4^{20} = 1065$ кг/м³); фреон R404A [смесь R134A (4 %), R125(44 %) и R143A(52 %)], "ZJ co. LTD"; этилен высокой чистоты 3.5 с содержанием основного вещества не менее 99,95 % об.

На рис. 1а приведены кривые фазового равновесия для бинарной смеси этилолеата и фреоном R404A. Определены критические точки бинарной системы этилолеата и фреоном R404A (рис. 1б).

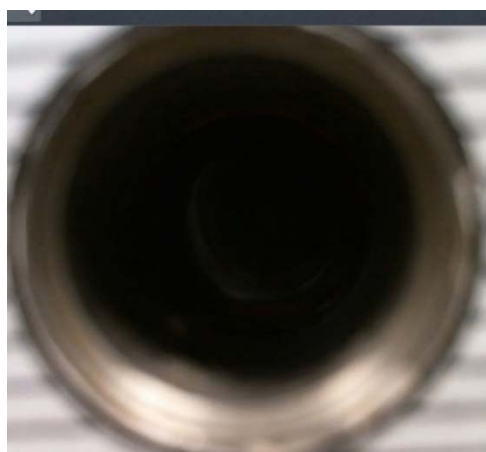
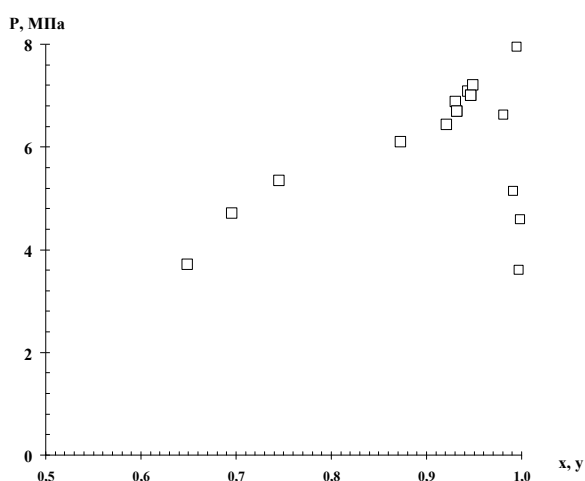


Рис. 1а. Кривые фазового равновесия для бинарной смеси этилолеат – фреон R404A при температуре T=358,5 К

Рис. 1б. Критическое состояние (критическая опалесценция) T=358,5 К, P=7,94 МПа

На рис. 2 приведены кривые фазового равновесия для бинарной смеси этилпальмитата с фреоном R404A.

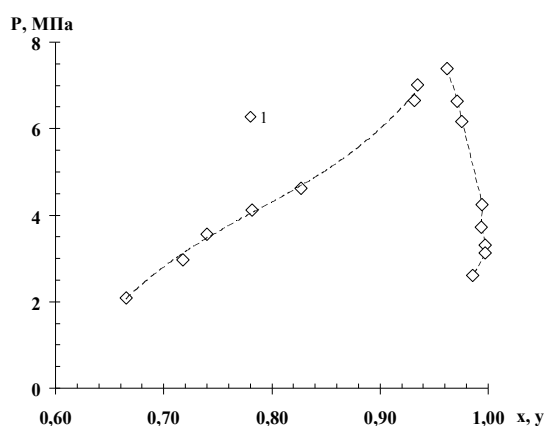


Рис. 2. Фазовое равновесие бинарной системы «этилпальмитат – фреон R404A» при температуре $T=355,4$ К

По результатам исследований фазового равновесия этилпальмитат – фреон R404A (рис. 2) определена критическая точка: $T=355,4$ К, $P=7,94$ МПа. Для бинарной системы этилолеат – этилен определена критическая точка ($T=302,35$ К, $P=11,98$ МПа). Результаты, полученные при $T=312,56$ К приведены на рис. 3.

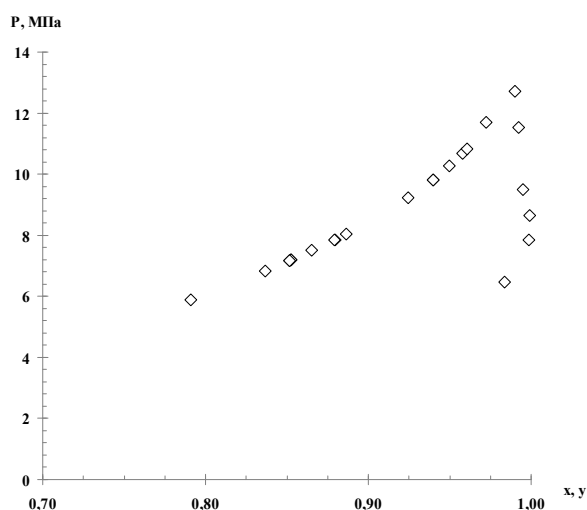


Рис.3. Фазовое равновесие бинарной системы «этилолеат – этилен» при температуре $T=312,56$ К

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №23-79-10304, <https://rscf.ru/project/23-79-10304/>).

ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ БЕЗВОДНОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ СИЗ НА УКРУПНЁННОМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ОБРАЗЦЕ

Корочкин Е.И.¹, Кудинов А.С.¹, Мурзин А.А.¹, Мишина Н.Е.¹, Николаев А.Ю.¹,

Рябкова Н.В.¹, Ермаков А.И.² Крысин Д.И.², Никитин Э.М.², Семенов Д.А.²,

Беспала Е.В.³

¹АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,

²АО «ТВЭЛ»

³АО «ОДЦ УГР.

194021, г. Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д.28,

e-mail: anikolaev@khlopin.ru

Принятая на сегодняшний день технология водной дезактивации спецодежды, приводит к образованию существенных объемов жидких радиоактивных отходов (ЖРО) сложного состава. Одной из стратегической целей ГК «Росатом» является сокращение объёмов, образующихся РАО на своих объектах. Решением поставленной задачи может стать применение альтернативной технологии дезактивации средств индивидуальной защиты (СИЗ) с использованием флюидной экстракции, при которой в качестве растворяющей среды используются сжиженные газы [1].

Проводимые в АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» исследования показали, что использование перспективной технологии безводной дезактивации с применением в качестве растворителя сжиженных фреонов приводят к снижению образующихся вторичных РАО ориентировочно в 350 раз [2].

В АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» совместно с АО «ТВЭЛ» была проведена работа по созданию экспериментального образца установки безводной дезактивации спецодежды, рассчитанного на загрузку 3 кг СИЗ. В качестве растворителя в установке предусмотрено использовать озон- дружественный фреон HFC-134a. В установке предусмотрена рециркуляция растворителя.

Отработку технологии безводной дезактивации проводили на реальных СИЗ в Научно-экспериментальном комплексе АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» (объекте использования атомной энергии) в г. Гатчина с загрязнениями от 10 до 500 частиц/(мин.*см²) по α излучающим нуклидам и от 100 до 5000 частиц/(мин.*см²) по β излучающим нуклидам. В результате отработки определены коэффициенты дезактивации (Кд), которые составили от 6 до 70 по загрязнениям α излучающими нуклидами и до 180 по загрязнениям β излучающими нуклидами, при этом величина вторичного загрязнения

СИЗ составила $\sim 0,1\% - 0,2\%$. Определён оптимальный технологический цикл, состоящий из одной стадии дезактивации СИЗ с подобранным дезактивирующим составом и двух стадий промывки СИЗ обратным фреоном от остатков дезактивирующей рецептуры и радионуклидов. Вклад промывки в итоговый суммарный коэффициент дезактивации составил 50%. Определено, что в сравнении с классической водной стиркой, при использовании технологии безводной дезактивации качество ткани не ухудшается. Продемонстрирована эффективность технологии при дезактивации различных радиоактивных загрязнений (загрязнения радиоактивными нуклидами, характерными при переработке ОЯТ, потожировые и масляные загрязнения, загрязнения вызванными воздействием на СИЗ аэрозолей).

1. Самсонов М.Д., Шадрин А.Ю., Шафиков Д.Н., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф. Сверхкритическая флюидная экстракция в современной радиохимии, Радиохимия Том: 53, Номер: 2, 2011г, Стр.: 97-106;

2. Shadrin A.Y., King J.W., Shafikov D.N. Extraction of metal cations with complexing agent solutions in supercritical fluids and liquefied gases, Supercritical fluids, 2011.

**СОВМЕЩЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ СУШКИ И СТЕРИЛИЗАЦИИ
ВЫСОКОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ В СРЕДЕ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

Э.В. Голубев, А.А. Абрамов, Н.В. Меньшутина

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

В ходе работы был реализован совмещенный процесс сверхкритической сушки и стерилизации в одном аппарате. Исследование процесса осуществлялись на примере композиции «альгинат натрия-желатин». Эффективность проведения совмещенных процессов сверхкритической сушки и стерилизации доказана путем инкубирования стерилизуемого материала в питательной среде в соответствии с МУК 4.2.2316-08 «Методы контроля бактериологических питательных сред» и ОФС.1.2.4.0003.15 «Стерильность». С использованием метода азотной порометрии подтверждена гипотеза о сохранении мезопористой структуры материала при реализации совмещенных процессов.

Высокопористые материалы на основе биополимеров являются перспективным объектом исследования в области медицины и тканевой инженерии в качестве эффективных матриц для роста клеток и адресной доставки лекарственных средств с контролируемым профилем высвобождения. Основной стадией получения высокопористых материалов является проведение процесса сверхкритической сушки, в ходе которого происходит замещение растворителя на сверхкритический диоксид углерода. Сверхкритическая сушка позволяет сохранить мезопористую структуру, сформированную на стадии гелеобразования. С целью применения высокопористых материалов в области медицины и тканевой инженерии необходимо проведение процесса стерилизации. Существующие методы стерилизации (паровая, радиационная, химическая) разрушают внутреннюю пористую структуру из-за воздействия влаги, радиационного воздействия и побочного химического взаимодействия. Стерилизация в среде сверхкритического флюида с использованием дополнительного стерилизующего агента позволяет эффективно стерилизовать высокопористые материалы без разрушения их развитой внутренней структуры. С целью реализации концепции энерго- и ресурсосбережения возможно совмещение процессов сверхкритической сушки и стерилизации и проведение их в одном аппарате.

Экспериментальное исследование совмещенных процессов сверхкритической сушки и стерилизации проводилось на примере композиции «альгинат натрия-желатин». Описание методики получения материала представлено в работе [1].

Установка для проведения совмещенных процессов сверхкритической сушки и стерилизации включает в себя аппарат высокого давления, в котором непосредственно происходят процессы, и промежуточную емкость, содержащую мембрану, пропитанную дополнительным стерилизующим агентом (пероксидом водорода).

В начальный момент времени в аппарате высокого давления и промежуточной емкости устанавливаются необходимые параметры для проведения совмещенных процессов. Процесс сверхкритической сушки проводился в соответствии с методикой, описанной в работе [2]. Давление и температура системы составляли соответственно 12 МПа и 313 К, процесс проводился в течение 8 ч при массовом расходе диоксида углерода 500 г/ч. В ходе процесса сушки, который протекает в проточном режиме, в промежуточной емкости происходит процесс растворения пероксида водорода в сверхкритическом диоксиде углерода. После завершения процесса сверхкритической сушки выход из промежуточной емкости открывается с целью проведения процесса сверхкритической стерилизации с дополнительным стерилизующим агентом в проточном режиме. Значения давления, температуры процесса и массового расхода диоксида углерода аналогичны соответствующим параметрам проведения сверхкритической сушки. Время процесса сверхкритической стерилизации составляло 30 мин.

Оценка эффективности проведения совмещенных процессов сверхкритической сушки и стерилизации осуществлялась в соответствии с МУК 4.2.2316-08 «Методы контроля бактериологических питательных сред» и ОФС.1.2.4.0003.15 «Стерильность». На основании полученных результатов, было установлено отсутствие роста микроорганизмов в питательной среде, что указывает на эффективность предложенного процесса. В свою очередь, анализ с использованием метода азотной порометрии подтвердил наличие мезопористой структуры. Удельная площадь поверхности составила 400 м²/г.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научной тематики FSSM-2025-0007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамов А. А., Окишева М. К., Серeda О. А., Цыганков П. Ю., Меньшутина Н. В. Получение, сушка и стерилизация в среде сверхкритического флюида высокопористых

материалов медицинского назначения (на примере композиции альгинат натрия-желатин)
// Химическая Промышленность сегодня. 2024. №1. С. 10-16.

2. Menshutina N., Abramov A., Tsygankov P., Lovskaya D. Extrusion-Based 3D Printing for Highly Porous Alginate Materials Production // Gels. 2021. N 7(3). P. 92–104.

ИНДУЦИРОВАННОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ГИДРАРГИЛЛИТА В БЕМИТ В ВОДЕ И ВОДЯНОМ ПАРЕ

Ивакин Ю.Д., Холодкова А.А., Заярузный А.М., Володько М.О.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

ivakin@kge.msu.ru

Превращение $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гидраргиллит) $\rightarrow$ AlOOH (бемит) имеет большую историю исследований, которые проводились в разных средах (на воздухе, в вакууме, в гидротермальных и сольвотермальных условиях) на порошках разной дисперсности. Полученные результаты трактовались в одних работах как твёрдофазное превращение в присутствии воды, в других – как процесс, протекающий по механизму растворение – осаждение. Настоящая работа посвящена изучению механизма превращения мелкодисперсного гидраргиллита со средним размером частиц 3,5 мкм в бемит при температурах автоклавной обработки 160-180°C в среде жидкой воды или водяного пара. Исследование изотермической кинетики образования бемита проводилось на образцах гидраргиллита с добавкой 5% предварительно полученного при 200°C бемита и без добавки. Установлено, что кинетические кривые образования бемита имеют S-образный вид с индукционным периодом, который уменьшается с ростом температуры. При добавке бемита к гидраргиллиту уменьшается индукционный период примерно в два раза, но скорость образования бемита не меняется. В среде водяного пара индукционный период резко сокращается, а скорость образования бемита увеличивается по сравнению с процессом в жидкой воде (рис. 1). Значения энергии активации превращения, определённые по температурной зависимости констант изотермической скорости превращения, в 1,5 раза выше в среде водяного пара, чем в жидкой воде: $136,3 \pm 9,7$ кДж/моль и $89,3 \pm 11,2$ кДж/моль соответственно. Морфологическое исследование показало, что превращение протекает на поверхности частиц гидраргиллита (рис. 2) и заключается в образовании зародышей, их росте с образованием сначала тонких пластинок бемита, размер и толщина которых затем увеличиваются по мере истощения гидраргиллита. При обсуждении результатов сделан вывод об изменении состояния частиц гидраргиллита в течение индукционного периода с появлением твёрдофазной подвижности структуры и установлением квазиравновесного адсорбционного слоя. Торможение превращения при увеличении плотности водной среды свидетельствует о том, что перенос массы с переогранкой частиц гидраргиллита и формированием кристаллов бемита происходит в адсорбционном слое. Добавка бемита облегчает

зародышеобразование, запуская начальный процесс, который затем поддерживается образовавшимися кристаллами бемита. Предположено, что индуцирование зародышеобразования продуктом превращения – бемитом связано с влиянием кристаллического поля бемита на скорость этой стадии, лимитирующей превращение.

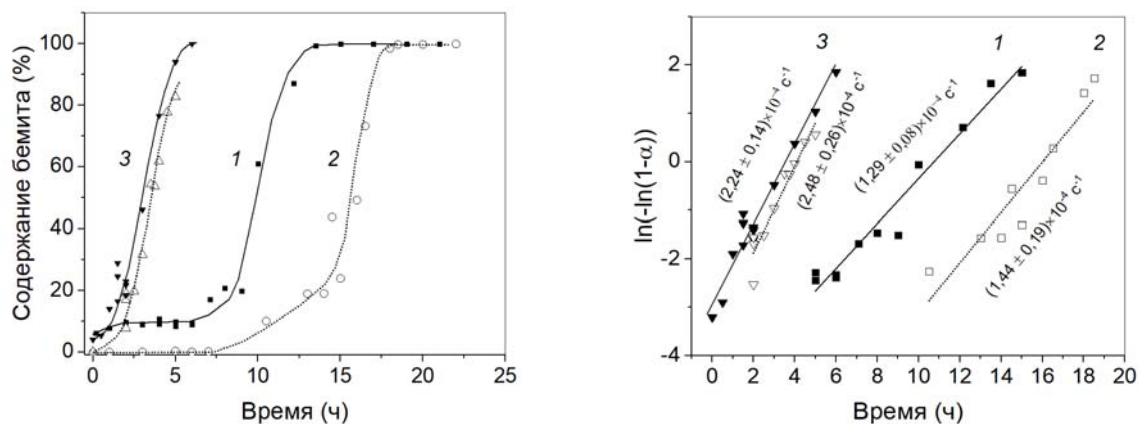


Рис. 1. Кинетика превращения при 160°C с добавкой (1), без добавки (2) в жидкой воде и в среде водяного пара (3). Светлые значки – без добавки, затушёванные – с добавкой.

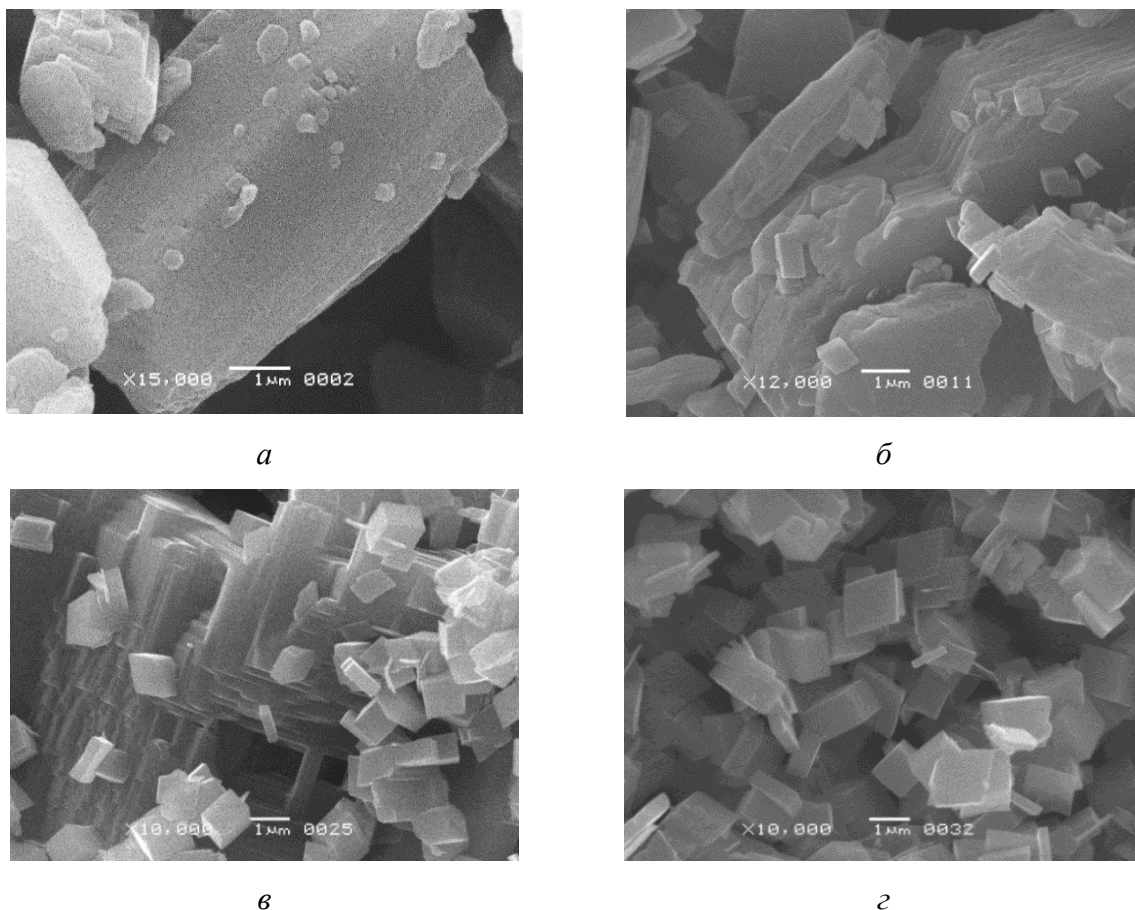


Рис. 2. а – СЭМ изображение гидроталлита и мелких зародышей бемита в начале индукционного периода; б – в конце индукционного периода; в – на полупревращении; г - кристаллы бемита в конце превращения при 170°C в жидкой воде без добавки.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИДОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

Ивакин Ю.Д., Холодкова А.А., Данчевская М.Н.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

ivakin@kge.msu.ru

Доклад посвящён обзору работ, выполненных начиная с 1983 г научными группами в ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова и на химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова, при изучении синтеза и взаимодействия оксидов металлов в водной среде при повышенных температурах и давлениях. Исследованы синтез и рекристаллизация более 20 простых и сложных оксидов. Продуктом превращений является порошок мелких монокристаллов (рис. 1).

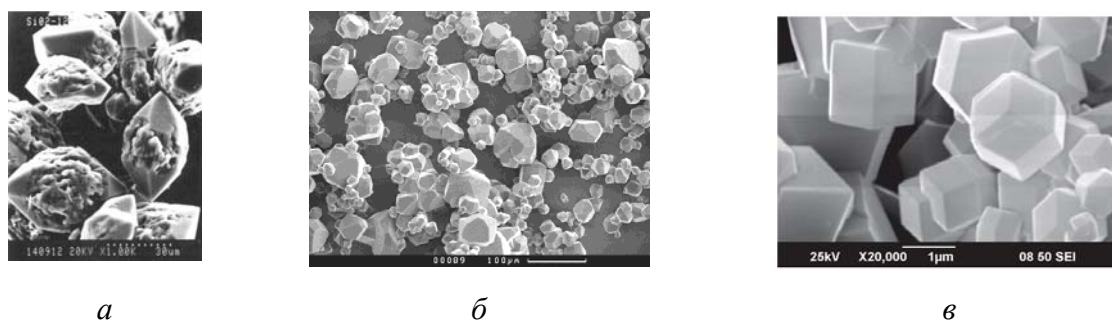


Рис. 1. СЭМ изображения синтезированных мелкокристаллических оксидов: *a* - кварц, α - SiO_2 [1], *б* - корунд, α - Al_2O_3 [2], *в* - иттрий-алюминиевый гранат, $\text{Y}_{2,99}\text{Ce}_{0,01}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [3]

Дисперсностью и морфологией образующихся микрокристаллов можно управлять с помощью изменений параметров процесса и состава реакционной среды (рис. 2).

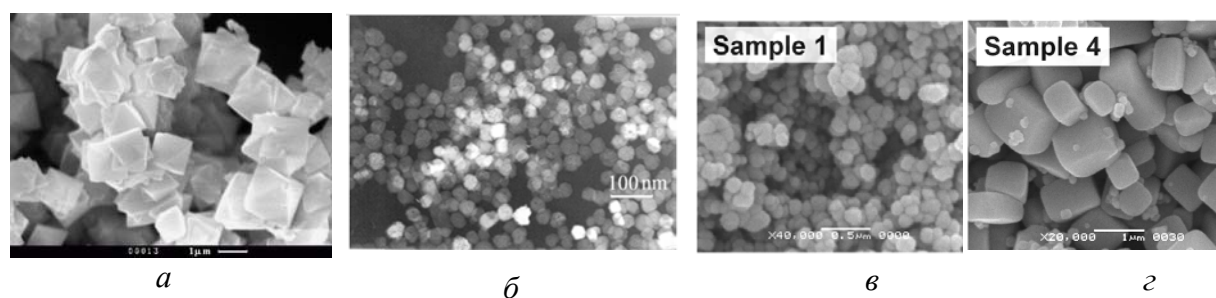


Рис. 2. СЭМ изображения мелкокристаллических оксидов, полученных с разной дисперсностью: *a* - ганит [4]; *б* - наноганит, ZnAl_2O_4 [4]; *в*, *г* - титанат бария, BaTiO_3 [5].

В результате исследований разработаны экологически чистые, легко масштабируемые технологии мелкокристаллических простых и сложных оксидов. Технологии мелкокристаллических оксида цинка, кварца и корунда прошли полупромышленные и промышленные испытания. Построена физическая модель

твёрдофазных процессов превращения оксидов в водной среде, в основе которой лежит представление о низкотемпературной подвижности оксидной структуры. Низкотемпературная твёрдофазная подвижность оксидов появляется в результате обмена молекулами воды со средой в ходе интенсивных процессов гидроксирования-дегидроксирования и происходящих при этом локальных перестройках структуры. Появление структурной подвижности оксидов в водной среде приводит к перестройке простых оксидов, формированию структуры сложных оксидов. Представление о низкотемпературной подвижности структуры оксидов позволило сформулировать новое понимание механизма холодного спекания высокоплотной оксидной керамики [6] и управлять выбором экспериментальных условий уплотнения оксидного порошка при температурах на $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ниже, чем при традиционном высокотемпературном спекании керамики (рис. 3).

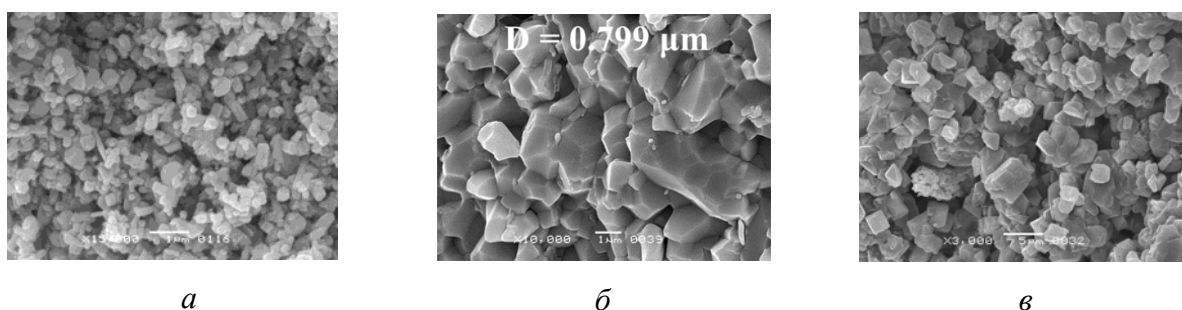


Рис. 3. СЭМ изображение: *а* - исходного порошка ZnO, *б* - полученной из него при 255°C керамики с относительной плотностью 0,96 [6], *в* – керамика на основе корунда (95%), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [7].

Технология холодного спекания оксидной керамики имеет значительный потенциал и широкие перспективы применения в практических приложениях, она активно развивается в разных странах мира с 2016 г [8].

Список литературы.

1. Danchevskaya M.N., Torbin S.N., et al. *React. of solids*. 1988. V.4, No 4, P. 293-303.
2. Ивакин Ю. Д., Данчевская М. Н., и др. *Сверхкрит. флюиды: ТуП*. 2014. Т. 9, № 3. С. 36–54.
3. Данчевская М. Н., Ивакин Ю. Д. и др. *Сверхкрит. флюиды: ТуП*. 2010. Т. 5, № 4. С. 90–106.
4. Ivakin Y. D., Danchevskaya M. N., et al. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2008. V. 121, no. 082007. P. 1–4.
5. Ivakin Y.D., Danchevskaya M.N., Kholodkova A.A. et al. *J. Supercrit. Fluids*. 2020. V. 159. P. 104771–104771.

6. Ивакин Ю. Д., Смирнов А.В., Тарсовский В.П. и др. *Стекло и керамика*. 2019. № 6. С. 13–18.
7. Kholodkova A.A., Korniyushin M.V., Khrustalev A.N., Arbanas L.A., Smirnov A.V., Ivakin Yu.D. *Ceramics*. 2024; V. 7(3). P.1030-1042.
8. Li C, Zhu G, Zhu X, et al. *Mater. Sci.* 2025 IntechOpen. Doi:10.5772/intechopen.1007855.

МЕТОДИКА И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

В.Ф. Хайрутдинов, И.Ш. Хабриев, Р.Р. Кабиров, И.Д. Мухаметзянов, И.М. Абдулагатов
ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия.
kvener@yandex.ru

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

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

В данной работе представлено описание методики и оборудования для исследования фазового равновесия бинарных систем. Для получения насыщенного раствора используется статическая ячейка постоянного объема с сапфировыми окошками, а для анализа фаз – гравиметрический способ.

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

С использованием разработанной методики создана база данных по фазовому равновесию в бинарных и тройных системах, одним из компонентов которых является СКФ среда (CO₂, пропан и пропан-бутан) в широком интервале температур и давлений. Установлено, что фазовые диаграммы систем «н-тетрадекан-CO₂», «н-тетрадекан-пропан/н-бутан», «октадекан - пропан/н-бутан», «тетракозан – пропан/н-бутан», «гексадекан – пропан», «гексадекан - пропан/н-бутан», «н-трикозан – пропан/н-бутан», «бифенил – пропан/н-бутан», «этилбензол – CO₂», «этилбензол – пропан», «бензиламин – пропан», «о-толуидин – пропан», «пиридин – CO₂», «CO₂-толуол/дихлорметан», CO₂ – (N-метилпирролидон/хлороформ=1/1), «CO₂ –толуол/хлороформ» принадлежат к фазовому поведению I типа (по классификации Скотта и Коненбурга). Бинарные системы «н-

трикозан – CO₂», «фенол – пропан», «анилин – CO₂», «анилин – пропан», «о-толуидин – CO₂» относятся к 3 типу фазового поведения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00 (Сверхкритические флюидные технологии в переработке полимеров (FZSG-2023-0007)).

**ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМЫ ТОДГА-CO₂
В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 303-353 К И ДАВЛЕНИЯХ ДО 40 МПа**

М.О. Костенко, О.О. Паренаго

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

kostenko@supercritical.ru

Дигликольамиды (ДГА) представляют собой класс органических лигандов, которые широко используются для экстракции и разделения металлов. В кислых средах они образуют прочные комплексы с различными металлами, включая актиноиды и лантаноиды. Селективность ДГА может существенно варьироваться в зависимости от заместителей у атомов азота, кислотности среды и других факторов. Это позволяет использовать их для решения широкого спектра задач, таких как очистка сточных вод на предприятиях атомной промышленности, экстракционное или хроматографическое разделение металлов и т. д.

Одним из наиболее распространённых ДГА, применяемых на практике, является N,N,N',N'-тетраоктил дигликольамид (ТОДГА). Благодаря высокой растворимости ТОДГА в алифатических углеводородах, таких как керосин, он широко используется для жидкостной экстракции металлов из водных растворов[1]. Кроме того, ТОДГА применяется в твердофазной экстракции в качестве активного компонента экстрагентов, в особенности на основе пористых полимерных матриц [2].

Для снижения воздействия на окружающую среду, повышения эффективности процесса и снижения затрат на утилизацию в таких методах экстракции часто рассматривается использование альтернативных растворителей, например, диоксида углерода в жидком или сверхкритическом состоянии. Так, в случае жидкость-жидкостной экстракции замена растворителя на CO₂ потенциально позволит существенно снизить количество отходов, что особенно важно в случае экстракции радионуклидов. Такой способ получения часто весьма время-, энерго- и трудозатратен. Ранее нами было показано, что использование CO₂ в качестве среды для нанесения ТОДГА позволяет существенно ускорить процесс, а также полностью отказаться от использования иных растворителей [3]. Для возможности описания термодинамических равновесий в вышеупомянутых процессах необходима информация о фазовом поведении системы ТОДГА-CO₂.

В настоящей работе синтетическим визуальным методом найдены условия перехода системы ТОДГА-СО₂ между одно- и двухфазными областями фазовой диаграммы. Результаты получены в диапазоне температур 303 – 353 К и давлениях до 40 МПа (Рис. 1).

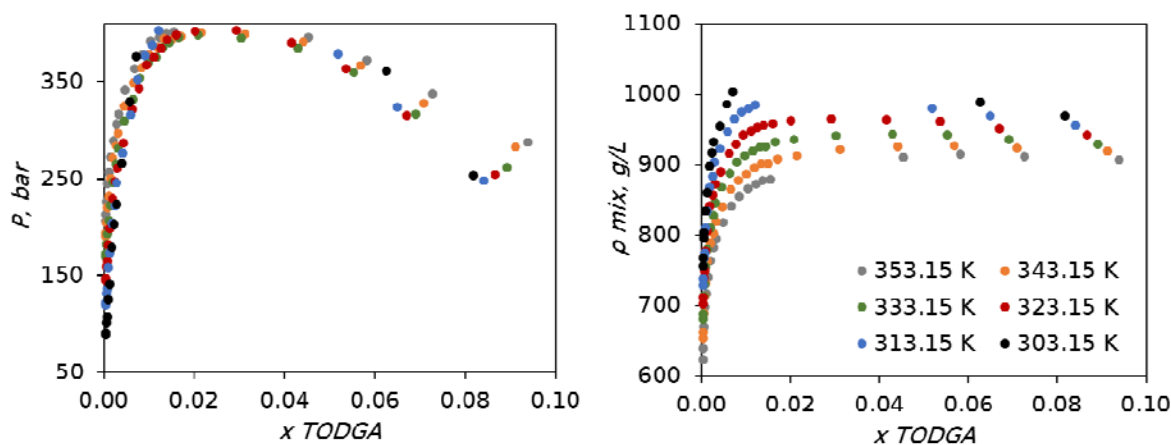


Рис. 1 – Фрагмент фазовой диаграммы системы ТОДГА-СО₂

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 25-23-00204.

Литература:

- [1] N.N. Hidayah, S.Z. Abidin, The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review, *Miner. Eng.* 121 (2018) 146–157. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.03.018>.
- [2] V.E. Baulin, D.V. Baulin, A.N. Usolkin, N.M. Ivenskaya, N.V. Vlasova, P.V. Kozlov, M.B. Remizov, E.V. Chuchlanseva, A.Yu. Tsivadze, Экстракционно-хроматографическое выделение неодима из азотнокислых растворов с применением сорбентов, импрегнированных N,N,N',N'- тетраоктилдигликольамидом, Сорбционные И Хроматографические Процессы 18 (2018) 717–725. <https://doi.org/10/gm35vb>.
- [3] M. Kostenko, O. Parenago, Adsorption of N,N,N',N'-Tetraoctyl Diglycolamide on Hypercrosslinked Polystyrene from a Supercritical Carbon Dioxide Medium, *Molecules* 27 (2021) 31. <https://doi.org/10.3390/molecules27010031>.

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АЭРОГЕЛЯ НА
ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИМПРЕГНИРОВАННОГО
МЕФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ
УГЛЕРОДА**

Ивлёв Д.В., Киселев М.Г.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

dvi@isc-ras.ru

Как хорошо известно, аэрогели демонстрируют ряд уникальных физико-химических свойств и обладают рекордно низкой плотностью. В фармации аэрогели применяются как средства доставки, поскольку лекарственные соединения в их порах стабилизируются в аморфном состоянии, что увеличивает их биодоступность. Однако, следует отметить, что для некоторых классов соединений, в частности аминов, наблюдается реакция с диоксидом углерода с образованием нестабильных соединений. В этой связи, важно понять, при каких параметрах состояния, и по какому пути эти реакции проходят, а также является ли структура аэрогеля фактором, влияющим на эти процессы.

Для моделирования изучаемых явлений была выбрана мефенамовая кислота, относящаяся к классу нестероидных противовоспалительных препаратов (НПВП) группы фенаматов. Исследование структуры мефенамовой кислоты в аэрогеле проводилось методом молекулярно-динамического моделирования. Моделирование проводилось при различных температурах и плотности диоксида углерода, равной 1.1 критической плотности CO₂. В результате анализа структурных характеристик были найдены причины изменения пути химической реакции мефенамовой кислоты с диоксидом углерода в аэрогеле по сравнению с реакцией в объеме раствора.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-13-00257-П.

ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ В ОПРЕДЕЛЕНИИ ХАРАКТЕРИСТИК СТРУКТУРЫ И СОРБЦИИ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЭРОГЕЛЯ КРЕМНЕЗЕМА

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

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

vvs@isc-ras.ru

Современная фармацевтическая химия активно развивает стратегии модификации известных лекарственных соединений, поскольку традиционная разработка новых препаратов требует значительных временных и финансовых затрат. Особый интерес представляют аморфные формы лекарств, но их применение ограничено проблемами стабилизации. Перспективным решением является создание композитных материалов на основе аэрогелей с использованием сверхкритических флюидных технологий (СКФ). Этот подход позволяет синтезировать аэрогели с сохранением пористой структуры, импрегнировать в них активные фармацевтические ингредиенты (АФИ) и формировать стабильные лекарственные формы. Так, в настоящей работе акцент сделан на изучении кинетики сорбции scCO_2 матрицей аэрогеля и анализе конформационных изменений фенаматов в составе композитного материала.

Методами ЯМР-спектроскопии (^1H , ^{13}C и ^{29}Si MAS, NOESY и RRCOSY) установлено, что мефенамовая кислота изменяет структуру аэрогеля, что отражается в спектрах ^{29}Si и 2D RRCOSY. Спектроскопия ^{13}C подтвердила возможность измерения кинетики сорбции CO_2 . NOESY-анализ показал, что присутствие аэрогеля влияет на соотношение конформеров мефенамовой кислоты (с 75:25 % до 22:78 %). Исследования композита с флуфенамовой кислотой выявили иные особенности: уширение сигналов в спектрах ^{29}Si MAS указывает на изменение локальных сред кремния, а спектры ^1H и ^{13}C подтвердили включение кислоты в матрицу аэрогеля. Кинетика сорбции CO_2 для аэрогеля с флуфенамовой кислотой оказалась в 5 раз выше, чем для аэрогелей с мефенамовой кислотой и в 9 раз выше, чем исходного аэрогеля, что связано с уменьшением свободного объема пор. Таким образом, СКФ-технологии позволяют создавать композитные материалы с контролируемыми свойствами.

Работа выполнена при помощи гранта РНФ № 22-13-00257-П.

ЯМР эксперименты проведены на уникальной научной установке (<http://www.ckprf.ru/usu/503933/>) Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН, Россия).

МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТАННАТА КАЛЬЦИЯ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ВОДНОМ ФЛЮИДЕ

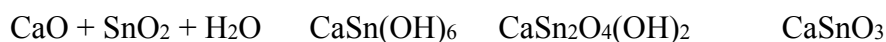
Гаранин Д.К.^{1,2}, Богдан Т.В.^{1,2}, Ивакин Ю.Д.^{1,2}, Тарарушкин Е.В.¹, Богдан В.И.^{1,2}

¹*Институт органической химии Российской академии наук, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

dangar1999@vk.com, chemist2014@yandex.ru

Синтез станната кальция чаще всего проводят методом соосаждения из солей кальция и олова с последующим прокаливанием образующегося $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ при высоких температурах [1]. Было показано, что температуру синтеза можно значительно снизить при использовании автоклавного метода – синтеза из сухой смеси оксидов олова и кальция в сверхкритическом водном флюиде (400°C) [2]. При синтезе в автоклаве с повышением температуры происходят следующие фазовые превращения, сопровождающиеся присоединением/потерей кристаллизационной воды:



В среде водного флюида высокой плотности становится возможным растворение оксидов, и их дальнейшие превращения могут осуществляться по механизму «растворение-осаждение». Существует два основных механизма роста кристаллов (укрупнения, спекания): 1) коалесценция, слияние мелких частиц в крупные (созревание по Смолуховскому); 2) растворение мелких частиц и их осаждение на крупных (созревание по Оствальду) [3]. Предельный/идеальный вариант переноса массы по механизму «растворение-осаждение» имеет место при гидротермальном синтезе оксидных монокристаллов [4].

В среде водного флюида низкой плотности процессы кристаллизации и перекристаллизации возможны по механизму твердофазной подвижности. При взаимодействии оксида с молекулами воды происходит гидроксилирование оксидных частиц. Объяснение факта понижения температуры твердофазных превращений оксидов в присутствии воды основано на представлении об обратимости диссоциативной адсорбции молекул воды на поверхности оксида и гидроксилирования оксидных частиц. Гидроксильные формы частиц становятся неустойчивыми выше температуры разложения гидроксидов металлов. Дегидроксилирование частиц сопровождается образованием молекул воды из гидроксильных групп и их уходом в среду. При сближении скоростей гидроксилирования и дегидроксилирования частиц устанавливается квазиравновесие, при котором количество гидроксильных групп постоянно.

Динамическое присоединение гидроксильных групп к поверхности оксида и их отрыв вызывают локальные перестройки поверхности частиц. Интенсивность локальных перестроек в условиях квазиравновесия определяет подвижность и диффузионную активность структуры. Накопление локальных состояний с большими временами жизни приводит к перестройке структуры. При выдержке в постоянных условиях происходит совершенствование кристаллической структуры, и система смещается в сторону приближения к термодинамическому равновесию.

Для исследования процессов гидроксирования/дегидроксирования поверхностей станнатов кальция при их взаимодействиях с молекулами воды проведены расчеты методом теории функционала плотности.

1. Т.В. Богдан, А.Е. Коклин, И.В. Мишин, Н.В. Мащенко, А.В. Смирнов, А.Р. Саварец, В.И. Богдан. Формирование кристаллической фазы CaSnO_3 при каталитической альдольной конденсации ацетона в сверхкритических условиях. Известия Академии наук. Серия химическая, 2022, № 9. с.1930—1939.
2. V. Bogdan, Y. D. Ivakin, V. V. Chernyshev, N. V. Mashchenko, A. E. Koklin, E. V. Tararushkin, T. V. Fedoseev, M. A. Skiba, V. I. Bogdan. A new crystal phase of calcium stannate $\text{CaSn}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ and its physico-chemical properties. T Acta Cryst. (2025). B81, 225-234. <https://doi.org/10.1107/S2052520625000745>
3. Yu. Dai, P. Lu, Zh. Cao, C.T. Campbell, Y. Xia. The physical chemistry and material science behind sinter-resistant catalysts. Chemical Society Reviews. 2018. V. 47. I. 12. P.4314-4331. <https://doi.org/10.1039/C7CS00650K>.
4. R. A. Laudise, Julius Klerer. The growth of single crystals. J. Electrochem. Soc., 1971, 118 (6), 154. <https://doi.org/10.1149/1.2408199>

НОВЫЕ PCMs МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЭРОГЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ

Гожилова И.О., Страумал Е.А., Лермонтов С.А.

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
РАН, Институт физиологически активных веществ, Черноголовка Московской обл.*

innagozhik@gmail.com

Phase change materials (PCMs) – это материалы и композиты, способные поглощать или выделять большое количество энергии. Подобные системы могут применяться в строительстве, при производстве солнечных батарей, в текстильной промышленности, для использования в Li-ионных батареях. PCMs композиты обычно состоят из рабочей субстанции (обеспечивает выделение/поглощение тепла за счет фазового перехода) и носителя (дает возможность использовать композит вне зависимости от того, в каком именно фазовом состоянии находится рабочая субстанция в каждый конкретный момент времени). Одним из подходящих органических соединений для использования в качестве рабочей субстанции PCMs является парафин.

Аэрогели считаются перспективными материалами для использования их в качестве матрицы для PCMs композитов. Аэрогели – это мезопористые материалы с низкой плотностью, высокой удельной поверхностью и хорошими сорбционными характеристиками.

Одной из главных проблем при создании PCMs является вытекание рабочей субстанции из матрицы в процессе эксплуатации. Данного недостатка можно избежать путем химической привязки парафинового фрагмента к матрице аэрогеля.

Нами были синтезированы аэрогели с различным содержанием стеаринового фрагмента в аэрогельной SiO₂ матрице. Текстуальные характеристики полученных образцов были исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота и сканирующей электронной микроскопии. Теплофизические свойства полученных материалов изучены методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 24-73-00066), <https://rscf.ru/project/24-73-00066>

ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НАЧАЛЬНОГО ЭТАПА ПРОЦЕССА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ: ПОЛИДИСПЕРСНЫЙ ЗЕРНИСТОЙ СЛОЙ

Саламатин А.А.^{1,2}, Халиуллина А.С.³

1 – ИММ – структурное подразделение 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

Сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) масла из растительного сырья – технологический процесс получения натуральных масел, основанный на применении экологически чистого растворителя – CO₂ в сверхкритическом состоянии. Во время СФЭ навеска измельченных семян высокомасличного сырья помещается в аппарат цилиндрической формы, где формирует пористый стационарный зернистый слой. Далее через зернистый слой фильтруется растворитель при температуре и давлении, которые отвечают сверхкритическому состоянию экстрагента. В результате экстрагент (флюид) пропитывает сырье и растворяет в себе масло. По транспортным каналам в сырье (клеточные стенки и межклеточное пространство) масло диффундирует к поверхности частиц и конвективно выносится к выходному сечению аппарата. Традиционно зернистый слой представляется смесью двух фракций частиц, размеры которых отличаются на порядок. Такие зернистые слои в литературе принято называть «бидисперсными».

С гидродинамической точки зрения процесс СФЭ является фильтрацией смешивающихся жидкостей, когда насыщенный раствор вытесняется чистым растворителем с образованием фронта вытеснения. При этом вязкость насыщенного раствора выше, чем вытесняющего флюида. Известно, что в этих условиях наблюдается пальцеобразование – потеря гидродинамической устойчивости, то есть фронт вытеснения не остается плоским во время движения по аппарату. Динамика пальцеобразования и условия его возникновения при СФЭ определяются также массообменом между фильтрующейся жидкостью и частицами растительного сырья. Интенсивность массообмена зависит от дисперсного состава частиц и их внутренних свойств.

Условия потери гидродинамической устойчивости во время СФЭ для бидисперсных зернистых слоев исследованы в представленной работе методами линейной теории

устойчивости с привлечением подхода замороженных коэффициентов. Массоперенос в масштабах индивидуальной частицы сырья описывается в рамках модели сужающегося ядра. Показано, что для типичных условий СФЭ пальцеобразование не наблюдается. Оно возможно при различии вязкостей чистого и насыщенного раствора более чем на один порядок.

Благодарности: *Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 24-71-00047.*

РАСТВОРИМОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

А.Д. Державина, Т.Р. Билалов, К.В. Никитин

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

В настоящее время в авиастроении имеется устойчивая тенденция замены традиционных материалов на полимерные композитные материалы (ПКМ), однако и у них есть ряд недостатков — низкая ударопрочность и электропроводность. Перспективным является способ обработки полимеров с целью их модификации с применением сверхкритических флюидных технологий [1], например, в рамках импрегнации в сверхкритическом флюиде, который достаточно широко распространен в науке и промышленности, а также хорошо изучен [2].

Ключевым этапом методики импрегнации в сверхкритическом флюиде (СКФ) является растворение вещества в сверхкритическом CO_2 (СК- CO_2) [3]. Для этого необходимо:

1. Подобрать соединения меди с высокой растворимостью в СК- CO_2 ;
2. Изучить зависимость растворимости от температуры и давления, включая положение точки кроссовера и различия на изотермах.

Эти данные определяют условия импрегнации: резкий сброс давления при высоких P и T (выше точки кроссовера) или путем повышения температуры при низких начальных значениях P и T (ниже точки кроссовера). В обоих случаях снижение растворяющей способности СК- CO_2 приведет к выпадению соединений из раствора.

Для исследования были выбраны следующие соединения меди: ацетат меди, карбонат меди и тиоцианат меди. Исследования проводились в интервале температур 308-328 К и давлениях от 10 до 30 МПа. Результаты по измерению растворимости были описаны в соответствии с моделью, широко апробированной в работе [4]. Согласно этой модели, позволяющей описывать растворимость низколетучих и несжимаемых веществ в сверхкритических флюидных средах:

$$\ln(y) = \ln\left(\frac{P_v^L}{P}\right) - \ln(\Phi) + \frac{P_v^L}{RT} \quad (1)$$

где, y — растворимость вещества в сверхкритическом флюидном растворителе, мольные доли; P_v — давление насыщенных паров растворяемого вещества при

температуре T ; P – давление в системе; Φ – коэффициент летучести растворяемого вещества во флюиде; v_i – приведенный мольный объем чистого растворяемого вещества; R – универсальная газовая постоянная.

Результаты описания растворимости исследованных веществ представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты описания растворимости комплексов меди в сверхкритическом диоксиде углерода

Т, К	Р, Па	m_{12}	Погрешность описания, %
Ацетат меди			
308	9,74	2,70	5,219
318	16	2,59	6,402
328	21	2,37	4,903
Карбонат меди			
308	0,2	2,32	6,818
318	0,81	2,38	5,357
328	0,79	2,08	5,73
Тиоцианат меди			
308	0,22	2,94	8,277
318	0,57	2,71	5,299
328	1,29	2,51	6,21

Полученные данные позволили определить 2 варианта проведения процесса пропитки ПКМ в среде СК CO₂: методом резкого сброса давления для всех изученных соединений при $P > 25$ МПа, а также методом повышения температуры при $P < 15$ МПа для ацетат меди и карбонат меди.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации тема № 123030600044-3, FZSU-2023-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлин Ю. А. Электропроводящие полимеры и их применение // Химическая промышленность сегодня. – 2007. – № 5. – С. 2–4.
2. Гумеров Ф. М., Сабирзянов А. Н., Гумерова Г. И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. – 2-е изд. – Казань : ФЭН, 2007. – 336 с.

3. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Харлампиди Х.Э., Федоров Г.И., Сагдеев А.А., Яруллин Р.С., Якушев И.А.. // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2009. Т.4. №2, С. 34-52.

4. Mukhopadhyay M., Rao G. V. R. Thermodynamic modeling for supercritical fluid process design // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1993. – Vol. 32. – P. 922–930.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА НА ВЫХОД И СОСТАВ ЖИРНОГО МАСЛА *SILYBUM* *MARIANUM*

Ш.А. Балаева¹, А.Ш. Рамазанов², П. Э-К. Алекберова¹

¹ Дагестанский государственный университет, ул. М. Гаджиева, 43А, г. Махачкала,
367002. (Россия), e-mail: balashamsiyat@mail.ru

² Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики - филиал
Объединенного института высоких температур РАН, пр. И. Шамиля, 39а; г. Махачкала,
367030, (Россия), e-mail: a_ramazanov@mail.ru

Состав и выход жирного масла из растительного сырья зависит от вида сырья, метода экстракции и природы экстрагента. В работе [1] приведены результаты изучения влияния климатических условий места произрастания на выход и состав жирного масла из плодов расторопши пятнистой, произрастающей в Республике Дагестан.

Интерес представляло изучение влияния на выход и состав жирного масла из плодов расторопши пятнистой параметров сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода: давления, температуры и продолжительности экстракции.

Идентификацию метиловых эфиров жирных кислот, после кислотного гидролиза, осуществляли сравнением экспериментальных масс-спектров с библиотечными (Wiley275 и NIST14) масс-спектрами. Количественное определение жирных кислот с C14–C20 проводили методом внутренней нормализации площадей соответствующих пиков на хроматограмме, построенной по полному ионному току.

В таблице приведены условия эксперимента, выход и содержание жирных кислот в маслах, полученных при этих условиях. При низких давлениях с ростом температуры, выход экстракта уменьшается, при высоких давлениях с ростом температуры выхода масла увеличивается. Изменение условий экстракции сказывается в основном на содержании линолевой и олеиновой кислот, которое колеблется в пределах 41.67–47.18% и 36.03–40.62% соответственно. На содержание этих жирных кислот в масле положительное влияние оказывают давление и продолжительность экстракции. Изменение в содержании других кислот не превышает 2%.

Список литературы:

1. Влияние климатических условий Республики Дагестан на содержание жирного масла и других биологически активных веществ в плодах расторопши пятнистой / А.Ш. Рамазанов, Ш.А. Балаева, О.Б. Рудаков, И.А. Саранов // Химия растительного сырья. – 2021. – № 4. – С. 207-215. – DOI 10.14258/jcprm.2021049668. – EDN OHLRZB.

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ
DOWEX В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА С ДОБАВКАМИ
АЦЕТОНА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СРЕДЫ**

Р.Р. Антипов, Т.Р. Билалов, Р.Н. Набиуллина

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

Сверхкритический диоксид углерода (СК CO_2) обладает уникальными физико-химическими свойствами, такими как высокая проникающая способность, низкое поверхностное натяжение и отсутствие межфазных границ [1]. Эти особенности делают его перспективным рабочим агентом в различных технологиях, включая очистку, экстракцию, модификацию материалов и электроплазменную обработку. Однако широкое применение СК CO_2 в электрофизических процессах ограничено его низкой электропроводностью, поскольку диоксид углерода является диэлектриком даже в сверхкритическом состоянии [2].

Одним из возможных решений этой проблемы может быть введение в СК CO_2 ионогенных веществ, таких как ионообменные смолы, которые способны при определённых условиях частично растворяться и обеспечивать достаточную концентрацию подвижных зарядов для возникновения электропроводности. В данной работе исследуется растворимость катионита Dowex в сверхкритическом CO_2 с добавками полярного модификатора — ацетона, в концентрациях 5%, 10% и 15%. Эксперименты проведены при температурах 45–65 °С и давлениях 10-30 МПа.

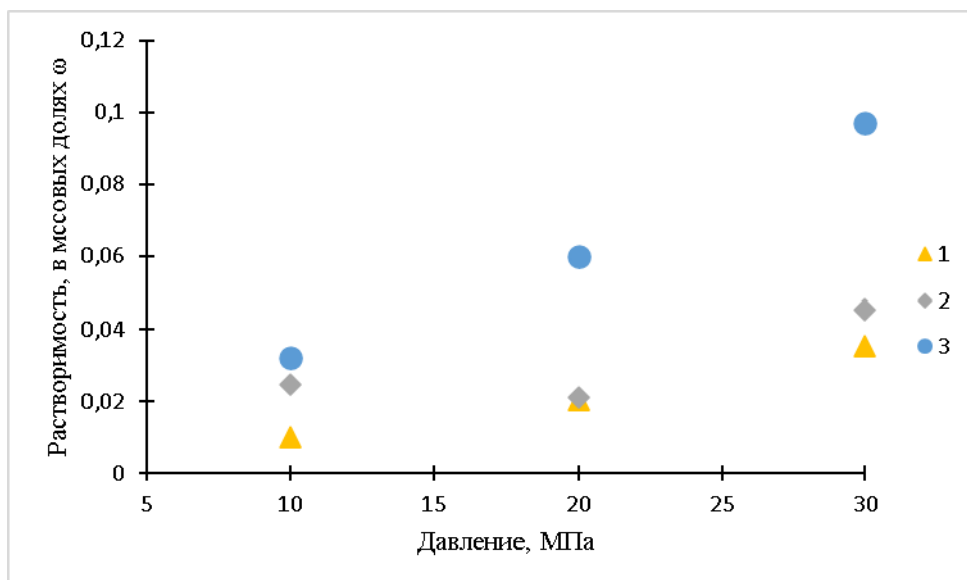


Рисунок 1 – Растворимость катионита Dowex в сверхкритическом CO_2 с добавками полярного модификатора — ацетона, в концентрации 5%

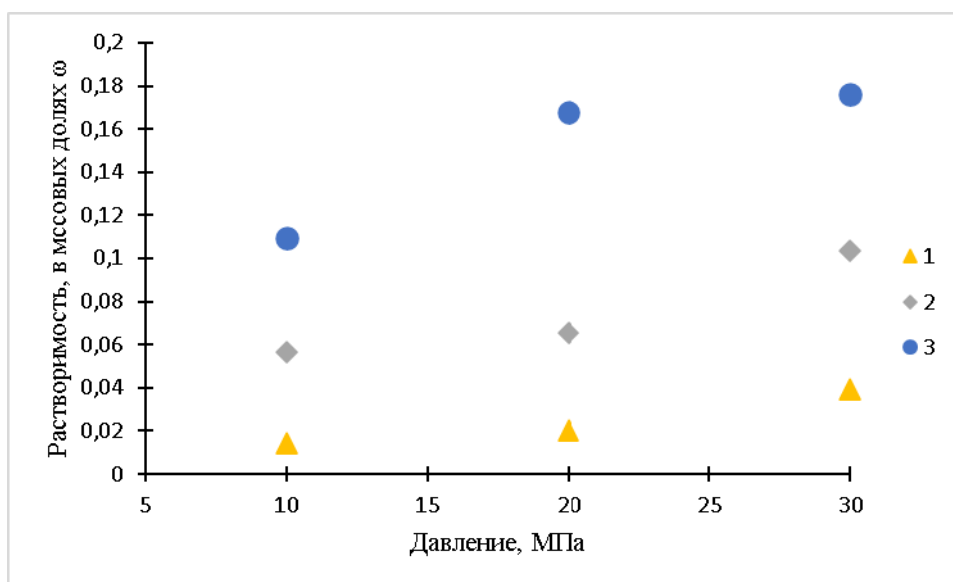


Рисунок 2 – Растворимость катионита Dowex в сверхкритическом CO_2 с добавками полярного модификатора — ацетона, в концентрации 10%

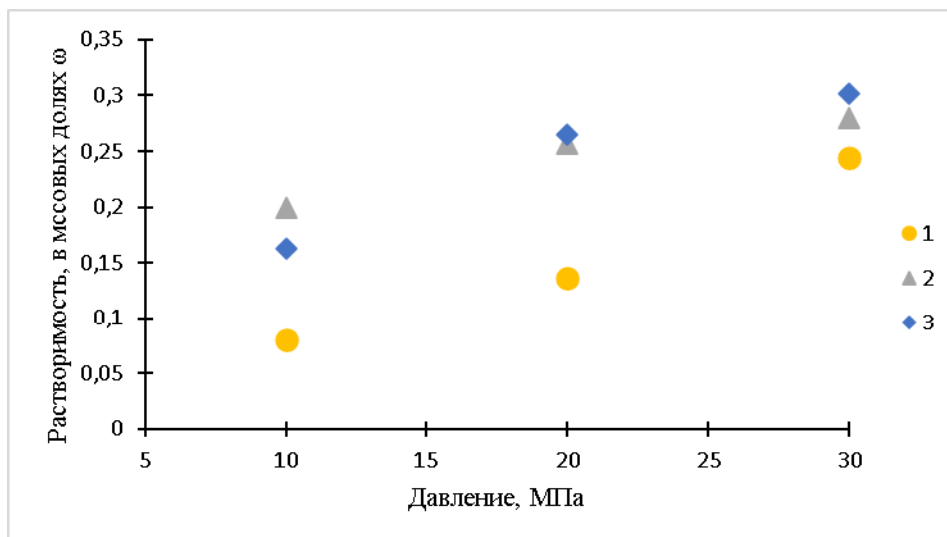


Рисунок 3 – Растворимость катионита Dowex в сверхкритическом CO₂ с добавками полярного модификатора — ацетона, в концентрации 15%

Для оценки растворимости использовали метод массового баланса: по разнице массы образца до и после контакта со сверхкритическим CO₂ рассчитывали количество растворённого вещества, учитывая также массовый расход газа за время экспозиции (20 минут). Полученные данные показали, что добавление ацетона значительно увеличивает растворимость ионообменной смолы. Так, при содержании ацетона 15% и условиях 65 °C и 30 МПа растворимость достигала ~0,3 г/г CO₂, что более чем в три раза превышает значения для чистого СК CO₂ без добавок [3].

Также установлено, что с ростом давления при постоянной температуре растворимость возрастает, что связано с увеличением плотности и, соответственно, сольватирующей способности СК CO₂. При этом влияние температуры носит неоднозначный характер, в исследуемом интервале наблюдается сложная зависимость, обусловленная компенсацией термодинамических эффектов.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о принципиальной возможности формирования электропроводящей среды на основе СК CO₂ и ионообменных смол, что открывает перспективы для её применения в электроплазменной обработке металлических изделий сложной формы, особенно в труднодоступных зонах и пористых структурах.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации тема № 123030600044-3, FZSU-2023-0004.

Литература

1. McHugh M.A., Krukonis V. *Supercritical Fluid Extraction*. Butterworth-Heinemann, 1994.

2. Wu W. et al. Solubility of Room-Temperature Ionic Liquid in Supercritical CO₂. *Chem. Commun.*, 2003.
3. Антипов Р.Р. и др. XII научно-практическая конференция "Сверхкритические флюиды: Основы, технологии, инновации", 2023.
4. Eckert, C. A. Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing / C. A. Eckert, B. L. Knutson, P. G. Debenedetti // *Nature*. – 1996. – Vol. 383. – P. 313–318.
5. Holmes, J. D. Supercritical fluid synthesis of metal and semiconductor nanomaterials / J. D. Holmes, D. M. Lyons, K. J. Ziegler // *Chemistry – A European Journal*. – 2003. – Vol. 9, № 9. – P. 2144–2150.
6. Cooper, A. I. Porous materials and supercritical fluids / A. I. Cooper // *Advanced Materials*. – 2003. – Vol. 15, № 13–14. – P. 1049–1059.
7. Tomai, T. Generation of dielectric barrier discharge in high-pressure N₂ and CO₂ environments up to supercritical conditions / T. Tomai, T. Ito, K. Terashima // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 506–507. – P. 409–413.
8. Ito, T. Generation of micrometer-scale discharge in a supercritical fluid environment / T. Ito, K. Terashima // *Applied Physics Letters*. – 2002. – Vol. 80, № 16. – P. 2854–2856.
9. Kikuchi, H. Development of sheet-like dielectric barrier discharge microplasma generated in supercritical fluids and its application to the synthesis of carbon nanomaterials / H. Kikuchi et al. // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2010. – Vol. 55, № 1. – P. 325–332.
10. Saghir, M. Z. Solubility of polar compounds in supercritical CO₂ with co-solvents: Experimental and modeling studies / M. Z. Saghir, M. I. Farouq, J. Ren // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2016. – Vol. 115. – P. 1–10.
11. Yerokhin, A. L. Plasma electrolysis for surface engineering / A. L. Yerokhin et al. // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – Vol. 122, № 1–3. – P. 73–93.
12. Gordienko, P. S. Formation of ceramic coatings on aluminum alloys by spark discharge anodization in aqueous electrolytes at potentials of sparking and breakdown / P. S. Gordienko, V. S. Rudnev, O. A. Khrisanfova. – Vladivostok: Dalnauka, 1996. – 215 p.
13. Furusato, T. In-atmosphere electrohydrodynamic propulsion aircraft with wireless supply onboard / T. Furusato, V. Yu. Khomich, I. E. Rebrov // *Journal of Electrostatics*. – 2018. – Vol. 95. – P. 1–12.
14. Kiyan, T. Weibull statistical analysis of pulsed breakdown voltages in high-pressure carbon dioxide including supercritical phase / T. Kiyan et al. // *IEEE Transactions on Plasma Science*. – 2011. – Vol. 39, № 8. – P. 1729–1735.
15. Снежко, Л. А. Теория и технология анодных процессов при высоких напряжениях / Л. А. Снежко, В. И. Черненко, И. И. Папанова. – Киев: Наукова думка, 1995. – 197 с.

16. Shim, C. M. Relationship between C–C bonds and mechanical properties of carbon-rich low-k films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition / C. M. Shim, D. G. Jung // Japanese Journal of Applied Physics. Part 1. – 2004. – Vol. 43, № 2. – P. 940–944.
17. Макаров, Г. А. Микродуговое оксидирование алюминия в концентрированной серной кислоте / Г. А. Марков, В. В. Татарчук, М. К. Миронова // Известия Сибирского отделения АН СССР. Серия химических наук. – 1983. – Т. 5 (12). – С. 32–33.
18. Suga, Y. Plasma optical emission spectroscopy in supercritical fluid for material synthesis process / Y. Suga, T. Watanabe // Transactions of the Materials Research Society of Japan. – 2010. – Vol. 35, № 1. – P. 15–17.

ВНЕДРЕНИЕ НЕЙРОСЕТЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ВОПРОСЫ РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ

Д.А. Лаврухина, Т.Р. Билалов, М.П. Шлеймович, А.Д. Павлов, М.М. Ляшева

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им

А.Н. Туполева-КАИ» КНИТУ-КАИ, г. Казань,

dayanakalibar05@gmail.com

Аннотация: в работе рассматриваются преимущества применения сверхкритических флюидов в технологических процессах, а также возможности прогнозирования растворимости веществ с применением нейросетевых технологий.

Сверхкритические флюиды (СКФ) обладают рядом свойств, которые делают их привлекательными для различных областей промышленности. Однако, центральным аспектом исследования является их растворяющая способность – ключевой фактор, определяющий успешность использования СКФ в технологических процессах. Если вещество, подлежащее обработке, не растворяется в СКФ, то дальнейшее исследование данного проекта является нецелесообразным. Это ограничение свидетельствует о критической важности точного прогнозирования, так как растворимость является не просто свойством СКФ, а фактором – определяющим экономическую эффективность и экологическую безопасность технологических процессов.

Основными преимуществами применения СКФ в промышленности является повышение энергетической эффективности, сокращение энергетических затрат и снижение объема отходов, делая технологию «зеленой» и конкурентоспособной. Следовательно, получение точных данных о растворимости является важнейшим элементом для оптимизации процессов и создания новых технологий. В настоящее время определение растворимости веществ в СКФ осуществляется экспериментальным путем, однако несмотря на свою высокую точность, он имеет существенные ограничения: процесс трудоемкий и требует значительных временных затрат, не всегда возможен из-за специфических свойств исследуемых веществ и экспериментальное исследование сложно проводить в условиях переменных параметров (температуры и давления), что существенно ограничивает возможности оптимизации процесса.

Существующие математические модели, используемые для описания растворимости в СКФ основаны на эмпирических данных или уравнениях состояния. Такие модели, как правило, хорошо описывают уже имеющиеся экспериментальные данные, но их экстраполяционная способность ограничена, поэтому они не способны

предсказывать растворимость в условиях, выходящих за рамки изученного диапазона параметров, что является недостатком для оптимизации и масштабирования процессов.

В данной работе предлагается рассмотреть вопрос применения нейросетевых технологий для решения вопроса растворимости веществ в СКФ. Нейронные сети обладают высокой способностью к аппроксимации сложных нелинейных зависимостей и могут быть обучены на доступных экспериментальных данных, к примеру, такая нейросеть сможет предсказывать растворимость в широком диапазоне. В качестве входных параметров могут выступать температура, давление, количество бензольных колец, характеристики растворяемого вещества (например, молекулярная масса, полярность). Алгоритм нейронной сети включает следующие этапы: сбор и подготовка данных, выбор архитектуры, обучение, валидация и тестирование, анализ результатов и оптимизации нейронной сети.

Обучение нейронной сети проводится на экспериментальных данных о растворимости, разделенных на обучающую и тестовую выборки. Важным этапом является оптимизация гиперпараметров (количество слоев, количество нейронов в слое, скорость обучения) для достижения максимальной точности прогнозирования. Успешно обученная нейронная сеть способна быстро и эффективно предсказывать растворимость в широком диапазоне условий, что позволяет существенно сократить количество необходимых экспериментов и оптимизировать процессы. Более того, нейронные сети могут выявлять скрытые закономерности и взаимосвязи между параметрами, способствуя углубленному пониманию процессов растворимости в СКФ.

Таким образом, данная работа вносит значительный вклад в развитие теории и практики применения сверхкритических флюидов, открывая новые перспективы для оптимизации и создания инновационных технологических решений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Изд. «ФЭН». Казань. 2000. – 328 С. (2-ое изд. 2007. 336 С.).
2. Барский А.Б. Логические нейронные сети: Учебное пособие / Барский А.Б. – М.: Бином, 2013. – 496 с.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации тема № 123030600044-3, FZSU-2023-0004.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА

Т. А.-Г. Джаппаров, Э. А. Базаев, А. Р. Базаев, Б. К. Османова

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал ОИВТ РАН,

Махачкала, 367030, И.Шамиля, 39а.

timur507@mail.ru

Изопропиловый спирт обладает значительным потенциалом в качестве возобновляемого топлива и рабочего тесла в сверхкритических технологиях. Его преимущества включают высокую энергоемкость и экологичность, однако широкое внедрение требует решения вопросов экономической эффективности производства и стабильности в экстремальных условиях. При сверхкритических температурах возможен термический распад изопропилового спирта на ацетон и водород, что требует точного контроля параметров. Одним из способов определения термической стабильности жидких систем является постоянства давления при постоянной температуре при длительном воздействии последней.

В настоящей работе исследована термическая стабильность изопропилового спирта при сверхкритических условиях методом роста давления при постоянной температуре. Образец изопропанола выдерживали в течение двух суток при различных температурах и снимали показание давления (таблица). Как видно, при температуре 573.15 К рост давления более сильный, чем при остальных значениях температуры.

Таблица. Рост давления изопропанола при различных температурах в течение двух суток

Рост давления, МПа	T = 523.15 К	T = 548.15 К	T = 573.15 К
За первые сутки	0.445 МПа	0.701 МПа	0.983
За вторые сутки	0.311 МПа	0.521 МПа	0.615

Литература.

1. Calderazzi L. and di Paliano P.C. Thermal stability of R-134a, R-141b, R-1311, R7146, R-125 associated with stainless steel as a containing material. International Journal of Refrigeration. 1997. V.20, N.6, P. 381-389.
2. X. Dai, L. Shi, Q. An, W. Qian. Screening of hydrocarbons as supercritical ORCs working fluids by thermal stability. Energy Conversion and Management. 2016. V. 126. P. 632–637.
3. Джаппаров Т.А., Базаев. А.Р. Исследование термической стабильности водных растворов алифатических спиртов // Теплофизика и аэромеханика. 2012. Т.19. № 6. С.793-798.

**СУБКРИТИЧЕСКАЯ ВОДА КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ФИТОКОМПОЗИЦИЙ МЕТАБОЛИТОВ С ВЫСОКОЙ АНТИОКСИДАНТНОЙ
АКТИВНОСТЬЮ ИЗ ОТХОДОВ АПК**

Хизриева С.С., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Щедрина К.О., 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

Экстракты вторичных растительных метаболитов (ВРМ) с высокой антиоксидантной активностью (АОА) привлекают все возрастающий интерес исследователей, поскольку уже с успехом использованы для получения широкого спектра новых полифункциональных материалов с высокой добавленной стоимостью, таких как прекурсоры для синтеза и производства различных фармацевтических и косметических препаратов, пищевых добавок, природных пигментов, наполнителей, сорбентов и т.д.

В представленной работе обсуждаются результаты получения и изучения фитокомпозиции - экстрактов в среде субкритической воды (СБВ) (в температурном интервале 120–220 °С) из модельных образцов отходов АПК (лузги гречихи посевной, шелухи лука, листьев оливы). Проведена оценка их полифенольного профиля и АОА. Полученные результаты сравниваются с данными для экстрактов, полученных традиционными методами водно-этанольной экстракции.

Так, например, показано, что в случае лузги гречихи АОА СБВ-экстракта уже при температуре 160 °С ($EC_{50}=22.0$ мкг/мл) оказывается выше активности водно-этанольного экстракта ($EC_{50}=25.1$ мкг/мл). При этом СБВ-экстракт лузги гречихи при 220 °С демонстрирует максимальную АОА ($EC_{50}=18.2$ мкг/мл) среди изученных экстрактов. Продemonстрировано, что АОА СБВ-экстрактов лузги гречихи зависит от температуры СБВ (за счет уменьшения диэлектрической проницаемости и роста константы ионизации СБВ) и, в целом, коррелирует с содержанием в них полифенольных соединений. Аналогичные зависимости наблюдаются и для других модельных образцов.

Полученные результаты демонстрируют перспективность использования недорогой и экологически чистой среды СБВ для получения из отходов АПК композиций, обогащенных полифенолами с высокой АОА для производства широкого спектра полифункциональных материалов: фармкомпозиций, биологически активных добавок, наночастиц металлов и их оксидов в реакциях «зеленого синтеза», недорогих биосорбентов, ингредиентов при получении тонких пленок.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0017).

Литература:

- [1] Галкин А.А., Лунин В.В. // Успехи химии. 2005. Т.74. №1. С. 24-40.
- [2] Хизриева С.С., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Ипполитова А.В., Щедрина К.О., Борисенко Н.И., Минкин В.И. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика (СКФ-ТП). 2024. Т. 19. №3. С. 79–92.
- [3] Лекарь А.В., Филонова О.В., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Ветрова Е.В., Борисенко Н.И., Минкин В.И. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика (СКФ-ТП). 2012. №4. С. 4-15.
- [4] Хизриева С.С., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Борисенко Н.И., Минкин В.И. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика (СКФ-ТП). 2021. №2. С. 33-43.
- [5] Хизриева С.С., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Жаркова Г.В., Борисенко Н.И. // Химия растительного сырья. 2022. №2. С. 137-146.

