ISSN 1506-2017

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА
ИНСТИТУТ ХИМИИ РАСТВОРОВ ИМ. Г.А. КРЕСТОВА РАН
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА РАН

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXX

№ 3

Москва
2026

УДК 504:75
ББК 24.53
У78

Редакционная коллегия:
Н.В. Меньшутина, доктор технических наук, профессор;
П.Ю. Цыганков, кандидат технических наук;
Д.Д. Ловская, кандидат технических наук

У78 Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: Материалы докладов XVII Всероссийской школы-конференции молодых учёных (22-23 октября 2026 года) – Москва, 2026.: сб. науч. тр. Том XXXX, № 3 (307). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2026. – 126 с.

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

Материалы публикуются в авторской редакции.

УДК 504:75
ББК 24.53

ISSN 1506-2017

© Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2026

Содержание

Меркулов В.Г., Клетнов Д.А., Гладилина В.И., Жарков М.Н.
Полупроводниковые и органические катализаторы для фотохимического окисления в среде CO_2 6

Лисина В.Ф., Душкова Л.С., Попова А.А., Голубева Е.Н.
Контролируемая и классическая полимеризация N-алкилакриламидов в среде сверхкритического диоксида углерода 10

Мочалова М.С., Комарова Д.С., Куанышева Д.Д.
Разработка медицинских изделий с использованием сверхкритических технологий 13

Маматмуродов Х.Б., Боголицын К.Г., Иванченко И.Л., Попов Н.В.
Сверхкритическая флюидная экстракция липидов бурых водорослей вида *Saccharina Latissima* 16

Клетнов Д.А., Меркулов В.Г., Гладилина В.И., Жарков М.Н.
Разработка безопасных фотохимических подходов к окислению фуранов молекулярным кислородом в среде сверхкритического CO_2 19

Бровко О.С., Ивахнов А.Д., Бойцова Т.А., Жильцов Д.В.
Экстракция и анализ биологически активных компонентов плодового тела гриба *Ganoderma Applanatum* 22

Любимов Е.Ю., Васютин П.Р., Гордиенко Ю.А., Синев М.Ю. Ивакин Ю.Д.
Образование смешанных оксидов La-M (M=Al, Nb, Zr) из оксидов в среде водного флюида 25

Аетов А.У., Хабриев И.Ш., Гильмутдинов И.И.
Исследование кинетики и технико-экономическая оценка сверхкритического водного окисления куриного помёта 28

Федосеев Т.В., Богородский С.Э., Богдан Т.В., Богдан В.И.
Температурная диагностика фазовых режимов 1,4-диоксана при малых добавках воды и этанола 31

Артемьев А.И., Дроздова Е.А., Демкин К.М., Комарова Д.С.
Расчет и проектирование технологической схемы сверхкритической экстракции лаванды с использованием средств компьютерного инжиниринга 35

Чуркин М.И., Базарнова Н.Г., Михалев С.С., Усмони А.Ш., Калинушкин М.В.
Сравнительный анализ действия со-растворителей на хиральное разделение производных пропионовой кислоты методом сверхкритической флюидной хроматографии 39

Садовниченко М.И., Фалёв Д.И., Косяков Д.С.
Экстракционное извлечение торментовой и гидрокситорментовой кислот из чашелистиков морошки (*Rubus Chamaemorus*) в субкритических условиях 44

Будаев Н.А., Косяков Д.С., Фалёва А.В., Пиковской И.И., Онучина А.А., Ивахнов А.Д., Ульяновский Н.В.
Сверхкритическая флюидная экстракция биологически активных веществ из биомассы мха *Polytrichum Commune* 47

Бондаренко А.К., Цыганков П.Ю.
Формирование иерархически пористых аэрогелей на основе карбоксиметилцеллюлозы с использованием сверхкритической сушки 51

Усмони А.Ш., Чуркин М.И., Базарнова Н.Г., Сорокин И.А.
Влияние трифторуксусной кислоты на энантиоразделение рацемической смеси кетопрофена методом сверхкритической флюидной хроматографии 55

Гладилина В.И., Меркулов В.Г., Клетнов Д.А., Жарков М.Н.
9,10-дибромантрацен как катализатор для проведения фотокаталитических процессов в среде сверхкритического диоксида углерода 59

Фомин Ю.Д.
Экстремальная сверхкритика: о критической точке углерода и проблемах компьютерного моделирования критических явлений 62

Соборнова В.В., Белов К.В., Дышин А.А., Киселев М.Г., Ходов И.А.
Исследование сорбционных и структурных характеристик композитных материалов на основе аэрогеля НКЦ, импрегнированного фенаматами, методом спектроскопии ЯМР . 65

Паренаго О.О., Костенко М.О., Зуев Я.И.
Сверхкритическая флюидная экстракция для очистки редких металлов 69

Демкин К.М., Комарова Д.С., Шевченко А.Т., Панфилов В.И.
Влияние параметров сверхкритической экстракции на выход и состав экстрактов плодов облепихи 71

Калинушкин М.В., Чуркин М.И., Базарнова Н.Г.
СФХ-анализ энантиоразделения напроксена на хиральных сорбентах с иммобилизированными полимерами амилозы 74

Эльманович И.В.
Особенности использования сверхкритического растворителя в процессах создания и преобразования функциональных материалов: физико-химические основы и масштабирование 78

Сюе Яньжу, Попова А.А., Голубева Е.Н.
Импрегнация поликапролактона спиновым зондом 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил в среде сверхкритического диоксида углерода 80

Лисина В.Ф., Душкова Л.С., Попова А.А.
Контролируемая и классическая полимеризация N-алкилакриламидов в среде сверхкритического диоксида углерода 83

Базиева Р.Н., Рыжков А.И., Костенко М.О., Кузнецов А.А.
Получение и свойства полиимидных аэрогелей 86

Федотова О.В., Цурков Н.А., Степанов Н.О., Сафаров Р. Р.
Высокочистые растворители в сверхкритических технологиях.....88

Тыртышников А.Ю., Голубев Э.В., Абрамов А.А., Цыганков П.Ю.
Моделирование макропористой структуры и транспортных свойств альгинатных аэрогелей, получаемых вспениванием в среде диоксида углерода 91

Корепанова Я.Ю., Яруллин Л.Ю., Коваленко С.А., Хайрутдинов В.Ф.
Сверхкритическая CO_2 - экстракция коры осины: влияние термодинамических и технологических режимов на эффективность извлечения и свойства экстракта 94

Чернов В.И., Зефиров В.В., Эльманович И.В., Галлямов М.О.
Композитные углеродные аэрогели с включениями оксида марганца, получаемые импрегнацией матрицы карбонильными комплексами в сверхкритическом флюиде: исследование каталитических свойств в реакции восстановления кислорода 97

Голубев Э.В., Епишкина К.Е., Уварова А.А., Абрамов А.А.
Процесс формирования теплоизоляционного покрытия с внедренным аэрогелем на основе диоксида кремния 101

Лукьянов П.С., Мащенко Н.В., Богдан Т.В., Коклин А.Е., Богдан В.И.
Альдольная конденсация ацетона в сверхкритических условиях на станнате магния ..104

Абарина В.А., Мащенко Н.В., Богдан Т.В., Коклин А.Е., Богдан В.И.
Каталитические свойства феррита кобальта в реакции конденсации ацетона в сверхкритических условиях.....107

Мазанов С.В., Накипов Р.Р., Зарипов З.И., Соловьева А.О., Монахов И.И., Исаев А.Д.
Фазовые равновесия бинарных систем целевая компонента (эфир стеариновой жирной кислоты) – экстрагент.....111

Рубцов Я.П.
Влияние условий переосаждения сульфата сальбутамола на размер и морфологию осаждаемых методом сверхкритического антисольвентного осаждения частиц 113

Кузьмиков М.С., Дышин А.А., Краев А.С., Опарин Р.Д., Киселев М.Г.
Изучение характеристик поверхности аэрогелей на основе нанокристаллической целлюлозы и диоксида кремния при импрегнации мефенамовой кислотой в сверхкритическом диоксиде углерода при различных температурах 117

Васькова Д.В., Коклин А.Е., Богдан Т.В., Минаев Н.В., Богдан В.И.
Приготовление железосодержащих катализаторов методом абляции в сверхкритическом CO_2.....120

Федотова О.В., Цыганков П.Ю.
Процессы получения функциональных материалов на основе целлюлозы с использованием суб- и сверхкритических флюидов.....122

УДК 544.526.5:542.943:547

Меркулов В.Г., Клетнов Д.А., Гладилина В.И., Жарков М.Н.

Полупроводниковые и органические катализаторы для фотохимического окисления в среде CO_2

Меркулов Владислав Геннадьевич[1] – младший научный сотрудник;
merkulovvlad068@gmail.com
Клетнов Дмитрий Андреевич[1,2] – инженер-исследователь, студент магистратуры;
Гладилина Вера Ильинична[1,3] – инженер-исследователь, студент магистратуры;
Жарков Михаил Николаевич[1] – к.х.н., старший научный сотрудник;
[1]Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект 47
[2]Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 101000, Москва, ул. Мясницкая 20
[3]Московский физико-технический университет, 141701, Долгопрудный, Институтский переулок 9
Проведено исследование фотохимических процессов окисления органических сульфидов, спиртов и бензильных углеводородов в присутствии полупроводниковых материалов на основе TiO_2 и C_3N_4, а также органических катализаторов (2-фторантрахинон-9,10, хинизарин, 9,10-дибромантрацен) в среде диоксида углерода. Для каждого процесса и участвующего в нём катализатора предложен механизм протекания реакции окисления. Установлено, что исследованные каталитические системы не являются полностью взаимозаменяемыми, так как обладают разной толерантностью к функциональным группам, что непосредственно влияет на скорость и селективность реакций.
Ключевые слова: фотокатализ, окисление, кислород, зеленая химия, диоксид углерода.

Semiconductor and organic catalysts for photochemical oxidations in CO_2 medium

Merkulov V.G.,[1] Kletnov D.A.,[1,2] Gladilina V.I.,[1,3] Zharkov M.N.[1]
[1]Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
[2]National Research University Higher School of Economics, Moscow, Russia
[3]Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia
Photochemical oxidations of organic sulphides, alcohols and benzylic hydrocarbons in presence of semiconductors based on TiO_2 and C_3N_4 as well as organic catalysts (2-fluoroanthraquinone-9,10, quinizarin, 9,10-dibromoanthracene) is studied in carbon dioxide medium. Oxidation reaction mechanisms are proposed for each process and catalyst used. It has been established that the catalytic systems studied are not fully interchangeable due to different tolerances to functional groups, which is directly linked to reaction rate and selectivity.
Keywords: photocatalysis, oxidation, oxygen, green chemistry, carbon dioxide.

Общая информация

Реакции окисления спиртов молекулярным кислородом в среде сверхкритического диоксида углерода (ск-CO_2) проведены в стальных реакторах высокого давления (объём 22 см^3), оснащенных магнитной мешалкой и двумя сапфировыми смотровыми окнами, не поглощающими свет в области ближнего УФ и видимого спектра (Рис. 1). В качестве источников света используются светодиоды (405-410 нм) совокупной мощностью 24 Вт, которые закрепляются на гибкий охлаждающий контур вплотную к смотровым окнам реактора.

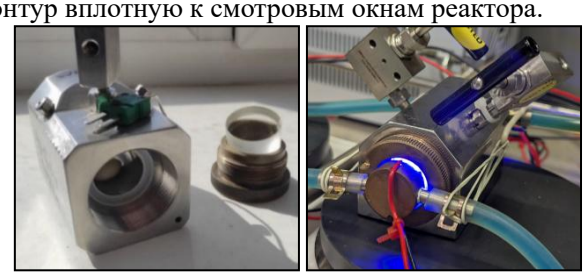


Рис. 1. Фото стального реактора со смотровыми окнами (слева) и фотохимической установки (справа).

Общая методика постановки реакций

В реактор из нержавеющей стали объемом 22 см^3 (*4*, Рис. 2) поместить загрузку субстрата и катализатора и компрессировать необходимое количество кислорода (*3*) с помощью регулятора давления (*6*). Затем реактор необходимо термостатировать (*5*) и довести давление диоксидом углерода (*1*) до нужного значения с помощью насоса (*2*). Установить закрепленные на охлаждающем контуре (*8*) светодиоды (*7*) вплотную к сапфировым смотровым окнам автоклава и включить. Перемешивать (*5*) содержимое реактора в течение заданного времени. По окончании охладить реактор ниже критической температуры и через выпускной кран спустить давление внутри сосуда до атмосферного. Провести смыв с поверхности сосуда и упарить при пониженном давлении. Конверсии субстратов и выходы продуктов определены с помощью ЯМР ^{1}H в присутствии стандартов 1,4-динитробензола или дибромметана. Индивидуальные соединения выделены методом колоночной хроматографии на носителе силикагеле.

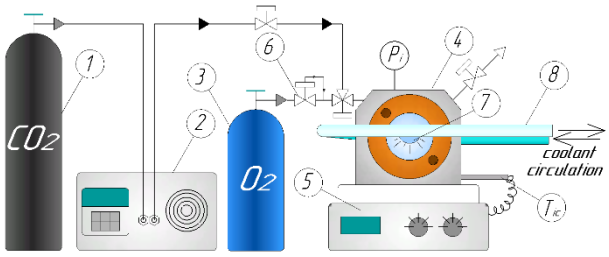


Рис. 2. Схема фотохимической установки для работы при повышенном давлении.

Обоснование и результаты исследования

В настоящее время процессы окисления широко распространены как на этапах очистки отходящих газов и сточных вод, так и в направленном синтезе различных материалов, фармацевтических препаратов и органических соединений, в связи с чем являются крайне востребованными как в химической промышленности, так и в лабораторной практике. В частности, путём окисления синтезируют различные серосодержащие препараты, такие как сульбактам, омепразол, сулиндак, нифуртимокс и цеританиб (Рис. 3) [1], и множество карбонильных соединений, входящих в перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов (ЖНВЛП) РФ, например фенофибрат, кетопрофен и прогестерон (Рис. 4) [2]. Кроме того, окисление широко применяется для синтеза продуктов основного органического синтеза, таких как уксусная кислота и её ангидрид, ацетон, бензойная кислота и др.

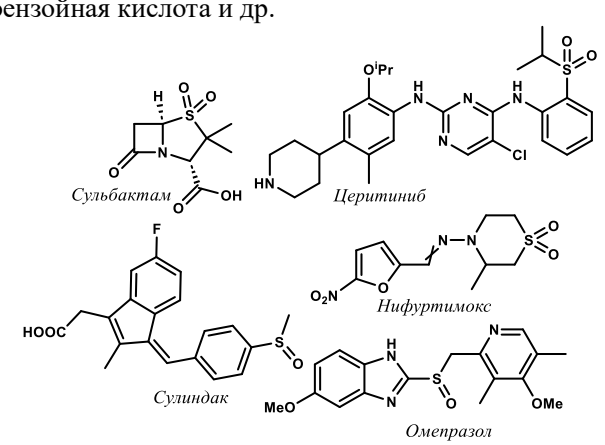


Рис. 3. Серосодержащие фармацевтические препараты.

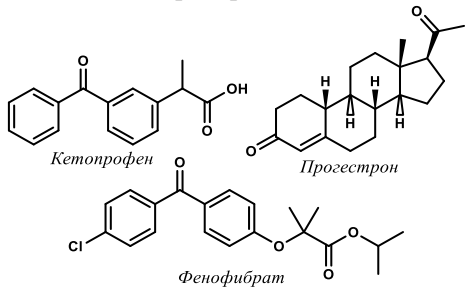


Рис. 4. Карбонильные соединения в перечне ЖНВЛП РФ.

В промышленности производство продуктов основного синтеза часто осуществляется окислением органических соединений молекулярным кислородом при высоких температурах и потому сопровождается высокой пожароопасностью, чему также сопутствует удорожание промышленных установок из-за необходимости их оснащения вспомогательным оборудованием, обеспечивающим безопасность производства в случае утечек и других возможных происшествий. Также немаловажно, что многие методы, применяемые в малотоннажной химии и лабораторной практике, требуют вовлечения вредоносных и трудных в переработке растворителей и токсичных высокомолекулярных соединений-окислителей, например неорганических перманганатов, периодатов, хроматов или гипервалентных соединений иода. Данные методы демонстрируют высокую экспрессность, продуктивность и селективность, однако их применение закономерно приводит к существенному повышению экологической нагрузки и, следовательно, техногенной нагрузки из-за необходимости дополнения производств комплексами утилизации отходов. В связи с вышеперечисленным разработка альтернативных методов окисления органических соединений с применением низкомолекулярных окислителей, например O_2 или H_2O_2, и безвредных зелёных растворителей, таких как вода, этиллактат, спирты и сверхкритические флюиды, является актуальной и востребованной задачей современной химии [3].

Настоящее направление работ направлено на поиск и исследование фотокаталитических подходов к окислению молекулярным кислородом органических соединений на примере алифатических и бензиловых спиртов, сульфидов, бензильных углеводородов и веществ с ненасыщенной связью C=C в среде сверхкритического диоксида углерода (ск-CO_2). Данная среда обладает рядом преимуществ перед традиционными органическими средами для процессов окисления молекулярным кислородом: диоксид углерода беспрепятственно смешивается с большинством газообразных соединений, в частности O_2, обладает умеренной растворяющей способностью по отношению к малополярным твердым и жидким веществам, а также является негорючим и малотоксичным растворителем. Достоинства диоксида углерода выгодно выделяют его как реакционную среду именно для окислительных процессов, что ранее заметил Мартин Полякофф в своих исследованиях химии синглетного кислорода в сверхкритических флюидах [4–9].

Ключевым в данном направлении работ является тот факт, что для разных фотоактивных катализаторов наиболее предпочтительными являются разные механизмы протекания химических реакций, в связи с чем они могут иметь разную толерантность к функциональным группам, а потому потенциально обладать разной областью применения. Так, в результате исследования процесса окисления алифатических [10] и бензиловых спиртов [11] было установлено, что среди опробованных катализаторов 2-фторантрахинон-9,10 (2-FAQ) наиболее эффективно ускоряет реакцию окисления путём

переноса атома водорода (hydrogen atom transfer, HAT), причём наиболее общепринятым является разрыв связи C(OH)-H. Также данный катализатор эффективно показал себя в реакциях окисления первичных и вторичных бензильных углеводородов [12] под действием видимого синего света (405-410 нм), однако стоит отметить, что, к сожалению, 2-FAQ имеет низкую селективность по отношению к соединениям с выраженными электронодонорными свойствами.

Кроме того, в схожих процессах окисления были изучены полупроводниковые катализаторы на основе графитоподобного нитрида углерода (gC_3N_4) [13]. Установлено, что gC_3N_4 взаимодействует значительно медленнее даже с бензиловыми спиртами и практически не ускоряет окисление бензильных углеводородов, однако демонстрирует значительно большую селективность по отношению к соединениям с электронодонорными группами. Реакция протекает по электронно-дырочному механизму в результате восстановления кислорода до супероксид-аниона с последующим переносом протона связи O-H, а образовавшийся алкоголят-анион впоследствии окисляется с образованием продуктов реакции.

В предыдущих работах мы отметили, что для 2-FAQ скорость реакции не зависела от концентрации кислорода, в то время как процесс с участием gC_3N_4 потребовал существенного избытка O_2. В связи с этим мы решили провести сравнение полупроводниковых катализаторов gC_3N_4 и наноразмерного диоксида титана (TiO_2) в полиморфной модификации анатаз на примере органических сульфидов [14], которые тоже окисляются по электронно-дырочному механизму. В результате проведенного исследования мы установили, что для данных катализаторов отличаются скорость-определяющие стадии: для gC_3N_4 ключевым является восстановление кислорода на поверхности катализатора, а для TiO_2 – окисление атома серы субстрата (Рис. 5), что выражается в необходимости применения избытка кислорода при использовании gC_3N_4 и в отсутствии зависимости скорости реакции от количества O_2 при использовании TiO_2.

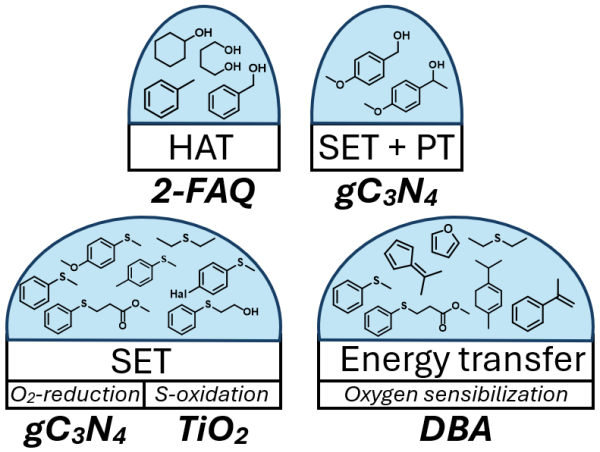


Рис. 5. Катализаторы в процессах окисления в среде сверхкритического диоксида углерода

Также относительно новым направлением работ нашей группы является химия с участием синглетного кислорода в среде сверхкритического диоксида углерода. Данное исследование началось с поиска фотокатализаторов, способных эффективно генерировать синглетный кислород ($^1O_2$). В качестве модельной реакции было выбрано окисление органических сульфидов, так как они являются превосходными перехватчиками $^1O_2$, а продукты реакции представляют практический интерес. В результате исследования широкого ряда органических катализаторов было установлено, что хинизарин (QZ) наиболее эффективно ускоряет данную реакцию, однако ключевой стадией превращения является одноэлектронный перенос (single electron transfer, SET) [15]. Впоследствии был обнаружен простой, но эффективный фотосенсибилизатор молекулярного кислорода – 9,10-дибромантрацен. Согласно предварительным экспериментам, данное соединение способно эффективно окислять не только органические сульфиды, но и циклические 1,3-диены с образованием лабильных эндопероксидов.

Заключение

В результате проведенных работ были обнаружены фотокатализаторы, способные существенно увеличивать скорость реакций окисления различных классов соединений, в частности спиртов, углеводородов, сульфидов и диенов, в среде сверхкритического диоксида углерода. Для окисления алифатических и бензиловых спиртов без электронодонорных заместителей наиболее подходящим является 2-FAQ, в то время как gC_3N_4 показал себя более продуктивно в процессах окисления субстратов с достаточно выраженными электронодонорными свойствами. Окисление сульфидов может быть проведено в присутствии широкого ряда катализаторов, среди которых TiO_2, C_3N_4, хинизарин (QZ) и 9,10-дибромантрацен (DBA). Среди данных катализаторов TiO_2 ускоряет реакцию значительно сильнее, однако QZ и gC_3N_4 демонстрируют большую селективность. Последний в перечне (DBA) является эффективным сенсибилизатором молекулярного кислорода, в связи с чем может быть применен в окислении 1,3-диенов, алкенов и др., что открывает новые перспективы для развития альтернативных методов синтеза в среде ск-CO_2. Таким образом, 2-FAQ и TiO_2 могут быть применены в более совершенных процессах основного органического синтеза, а QZ и gC_3N_4 – в тонком промышленном синтезе.

Благодарность

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

Список литературы

1. Skolia E. и др. Photochemical aerobic oxidation of sulfides to sulfoxides: the crucial role of wavelength irradiation // Green Chem. 2022. Т. 24, № 10. С. 4108–4118.

2. Majola N., Jeena V. Benzylic C–H Oxidation: Recent Advances and Applications in Heterocyclic Synthesis // Molecules. 2024. Т. 29, № 24. С. 6047.
3. Mallat T., Baiker A. Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts // Chem. Rev. 2004. Т. 104, № 6. С. 3037–3058.
4. Bourne R. A. и др. Homogeneous photochemical oxidation via singlet O_2 in supercritical CO_2 // Chem. Commun. Royal Society of Chemistry (RSC), 2008. № 37. С. 4457.
5. Han X. и др. Strategies for cleaner oxidations using photochemically generated singlet oxygen in supercritical carbon dioxide // Green Chem. 2009. Т. 11, № 11. С. 1787.
6. Amara Z. и др. Applying green chemistry to the photochemical route to artemisinin // Nature Chem. 2015. Т. 7, № 6. С. 489–495.
7. Wu L. и др. Combining engineering and chemistry for the selective continuous production of four different oxygenated compounds by photo-oxidation of cyclopentadiene using liquid and supercritical CO_2 as solvents // Tetrahedron. Elsevier BV, 2018. Т. 74, № 25. С. 3107–3112.
8. Wu L. и др. Photooxidation of Fulvenes in a Continuous Flow Photoreactor using Carbon Dioxide as a Solvent // ChemPhotoChem. Wiley, 2018. Т. 2, № 7. С. 580–585.
9. Wu L. и др. Multigram Synthesis of Trioxanes Enabled by a Supercritical CO_2 Integrated Flow Process // Org. Process Res. Dev. 2021. Т. 25, № 8. С. 1873–1881.
10. Merkulov V. G. и др. Photocatalytic metal-free oxidation of alcohols with molecular oxygen in supercritical CO_2 medium // ChemPhotoChem. 2024. Т. 8, № 4. С. e202300233.
11. Merkulov V. G. и др. 2-Fluoroanthraquinone-catalyzed photooxidation of benzylic alcohols and aliphatic diols in supercritical carbon dioxide // Mendeleev Communications. 2026. Т. 36, № 1. С. 47–49.
12. Merkulov V. G. и др. 2-Fluoroanthraquinone-Catalyzed Photooxidation of Benzylic Hydrocarbons and Aliphatic Alcohols With O_2 in Supercritical CO_2 , Accelerating Effect of Water // Eur J Org Chem. 2026. С. e70775.
13. Merkulov V. и др. The Combination of Graphitic Carbon Nitride (gC_3N_4) and Supercritical Carbon Dioxide for Green Photooxidation of Benzylic Alcohols // ChemPhotoChem. 2024. С. e202400227.
14. Ivanova E. A. и др. Duality of Semiconductor Photocatalysts for Sulfide Oxidation in a Supercritical CO_2 Medium: Graphitic Carbon Nitride (gC_3N_4) versus Nano Titania (TiO_2) // ACS Omega. 2025. Т. 10, № 27. С. 29569–29577.
15. Kletnov D. A. и др. Quinizarin—an Effective Photocatalyst for Oxidation of Organic Sulfides in a Supercritical Carbon Dioxide Medium // Russ. J. Phys. Chem. B. 2025. Т. 19, № 7. С. 1639–1648.

УДК 541.64:546.264-31

Лисина В.Ф., Душкова Л.С., Попова А.А., Голубева Е.Н.

Контролируемая и классическая полимеризация N-алкилакриламидов в среде сверхкритического диоксида углерода

Лисина Валентина Федоровна – студент 6 курса кафедры высокомолекулярных соединений;
Душкова Лидия Сергеевна – студент 5 курса кафедры химической кинетики;
Попова Анастасия Александровна – младший научный сотрудник кафедры химической кинетики; e mail: nas.popova.04@gmail.com
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Россия, г. Москва, 119991, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

Данная работа посвящена определению кинетических закономерностей классической и полимеризации с обратимой передачи цепи N-изопропилакриламида в среде сверхкритического углерода при условиях 90-325 бар и 55-80 °С. Динамика образования полимерных неоднородностей в полуразбавленных водных растворах при увеличении температуры описана методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса в присутствии спинового зонда. Доля допанта в полимере, его вращательная подвижность, полярность окружения оценены по магнитно-резонансным параметрам из моделирования спектров.

Ключевые слова: термочувствительные полимеры, сверхкритический диоксид углерода, обратимая передача цепи.

Controlled and classical polymerization of N-alkylacrylamides in a supercritical carbon dioxide environment

Lisina V.F., Dushkova L.S., Popova A.A., Golubeva E.N.
Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, 119991, Leninskie Gory, 1, building 3, Moscow, Russia.

This work is devoted to determining the kinetic patterns of classical and reversible polymerization of the N-isopropylacrylamide chain in a supercritical carbon medium at conditions of 90 325 bar and 55 80 °C. The dynamics of the formation of polymer inhomogeneities in semi-dilute aqueous solutions with increasing temperature is described by electron paramagnetic resonance spectroscopy in the presence of a spin probe. The proportion of dopant in the polymer, its rotational mobility, and the polarity of the environment are estimated from magnetic resonance parameters from spectrum modeling.

Keywords: thermoresponsive polymers, supercritical carbon dioxide, reversible chain transfer.

Введение

Одним из перспективных подходов к синтезу термочувствительных полимеров является полимеризация в среде сверхкритического диоксида углерода (скCO_2; Ткр = 31.1 °С, Ркр = 73.8 бар). Высокая чувствительность скСО2 к небольшим вариациям параметров состояния системы (Т, Р) позволяет регулировать не только растворимость и диффузионную подвижность компонентов реакционной смеси, но и режим полимеризации (гомогенная, гетерогенная, полимеризация в массе) [1]. Введение в такую систему агента обратимой передачи цепи (ОПЦ) способствует достижению «псевдоживого» механизма процесса и позволяет управлять молекулярно-массовыми и структурными характеристиками получаемых полимеров (ММ, Ð, архитектура полимерной цепи). Совместное использование скCO_2 и ОПЦ агентов в синтезе полимеров на основе поли-N-изопропилакриламида (ПНИПАМ) открывает новые возможности для управления их термочувствительными свойствами в водных растворах, в частности, нижней критической температурой растворения (НКТР). Однако свойства растворов термочувствительных полимеров, полученных таким способом, еще не были охарактеризованы.

Одним из подходящих методов для решения данной задачи является метод ЭПР спектроскопии в рамках методики спинового зонда, позволяющий охарактеризовать микроокружение парамагнитной частицы по магнитно-резонансным параметрам и форме линий в спектрах. Так, с помощью данного метода возможно установление как макроскопических параметров образования полимерных неоднородностей в водных растворах (доля зонда в полимерной фазе, НКТР), так и микроскопических характеристик (локальное концентрирование, локальная подвижность, взаимодействие с функциональными группами полимера и т.д.). Таким образом, чувствительность магнитно-резонансных параметров амфифильного зонда к процессам фазового разделения позволяет охарактеризовать как полярную фазу раствора, так и неполярные полимерные неоднородности [2].

Экспериментальная часть

Классическая и ОПЦ полимеризация НИПАМ в скCO_2 проведена при давлениях Р = 90-325 бар и температурах Т = 55-80 °С в установке, схема которой представлена на рис. 1. Оптическая ячейка высокого давления с сапфировыми окнами оснащена нагревательной рубашкой и магнитной мешалкой. Определены кинетические закономерности синтеза ПНИПАМ в скСО2 в данных условиях, а также установлено влияние параметров состояния системы на режим полимеризации и свойства ПНИПАМ.

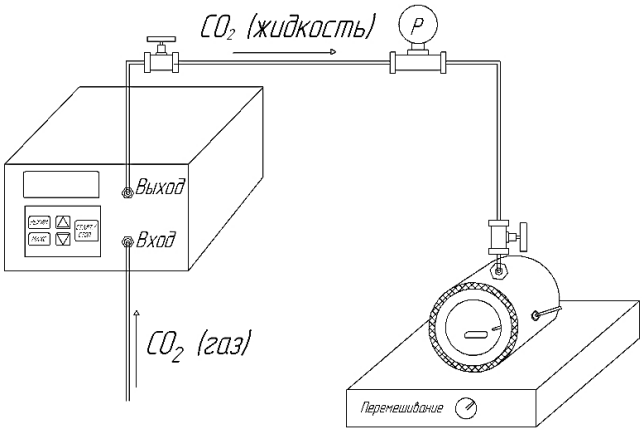


Рис. 1. Схема установки для проведения эксперимента

В качестве ОПЦ агентов использовали 2-(додецилтиокарбонотиоилтио)-2-диметилпропионовую кислоту (ДДМАТ), S,S'-бис(метил-2-изобутират)тритиокарбонат (МИБ ТК) (рис. 2 а, б).

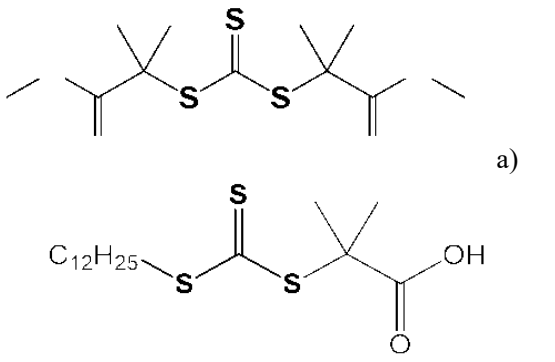


Рис. 2 Структурные формулы ОПЦ агентов: а) – МИБ ТК, б) – ДДМАТ

Конверсию мономера определяли методом ^{1}H ЯМР спектроскопии. Установлены эффективные константы скорости полимеризации в вариантах однофазной и двухфазной полимеризации в скCO2. Методами капиллярной вискозиметрии и светорассеяния определены границы концентрационных режимов растворов полимеров (C*, CE), а также установлены молекулярно-массовые и структурные характеристики образцов ПНИПАМ, полученных в скCO$_2$ (Mn, Mw, форм-фактор). Динамика образования полимерных неоднородностей в полуразбавленных водных растворах ПНИПАМ при увеличении температуры описана методом ЭПР спектроскопии в присутствии спинового зонда 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМПО). Спектры были зарегистрированы на спектрометре-ЭПР EMXplus-10/12 PX Bruker X диапазона. Для термостатирования использовали температурную приставку фирмы Bruker. Каждый образец оставляли при регистрируемой температуре на 10 мин для установления равновесия. Спектры регистрировали при мощности 0,8 мВт и амплитуде модуляции 0,8 Гс. Доля ТЕМПО в полимерных неоднородностях, а также его вращательная подвижность и полярность окружения оценены по магнитно-резонансным параметрам, полученным из моделирования спектров ЭПР с помощью программного пакета EasySpin. Определены ширины температурного интервала фазового перехода двухкомпонентных систем ПНИПАМ-вода.

Результаты и обсуждение

При ОПЦ-полимеризации конечный продукт – полимер, в состав которого входят не только повторяющиеся звенья мономера, но и ОПЦ-агент, положение которого в молекуле зависит от его строения. В случае тритиокарбонатов, к которым относится МИБ ТК и ДДМАТ, рост цепи возможен с обеих сторон тритиокарбонатного фрагмента. Для того чтобы понять, как происходила полимеризация в нашем случае, мы ввели образец полученного ПНИПАМ-МИБ ТК с молекулярной массой 23 × 10^3 и Đ = 1,3 в реакцию с избытком инициатора для удаления хвоста ОПЦ-агента из молекулы полимера. После этого молекулярная масса ПНИПАМ уменьшилась почти вдвое и составила 11×10^3 (Đ = 1,3). Это подтверждает рост полимерной цепи с обоих концов ОПЦ-агента (рис. 3).

Для установления кинетических закономерностей самого процесса полимеризации были получены кинетические кривые зависимости концентрации НИПАМ от времени. Эти кривые были линеаризованы в координатах $\ln(M_0/M) = f(t)$, что доказывает псевдопервый порядок реакции по мономеру. Значения эффективной константы скорости составили (5.4±0.6) × 10^{-4}, (9.3±1.3) × 10^{-4}, (1.3±0.2) ×10^{-3} c^{-1} при 55, 63 и 70 °C соответственно.

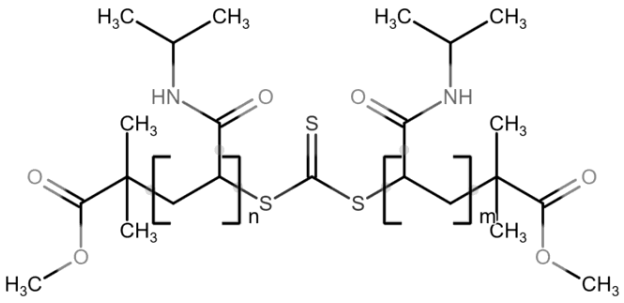


Рис. 3. Структурная формула продукта полимеризации НИПАМ в присутствии МИБ ТК.

Псевдопервый порядок реакции по мономеру не противоречит предположению о «живом» механизме ОПЦ-полимеризации, но не доказывает его. Для точного подтверждения характера полимеризации были получены зависимости Mn = f(conv). Линейная зависимость Mn от конверсии и не зависимость ММ полимера от температуры полностью согласуется с ОПЦ-механизмом полимеризации.

Водные растворы образцов PNIPAM, синтезированных методами классической и ОПЦ полимеризации, были проанализированы методом ЭПР спектроскопии в рамках методики спинового зонда. При повышении температуры значимо изменяется форма линий и расстояние между

компонентами. Помимо этого, у каждой из компонент наблюдается появление левого и правого плеч, связанное с возникновением нового сигнала, интенсивность которого растет при нагревании (рис. 4). Наиболее ярко данный эффект выражен для высокопольной компоненты, что проявляется в значительном уменьшении ее интенсивности. Например, по достижении 33 °C соотношение интенсивностей компонент в спектрах ТЕМРО в PNIPAM (клас.) и PNIPAM (ОПЦ) изменилось до 0,93:1:0,85. Для PNIPAM (клас.) визуально наблюдается появление нового сигнала при температуре 29 °C, а для PNIPAM (ОПЦ) – при 31 °C.

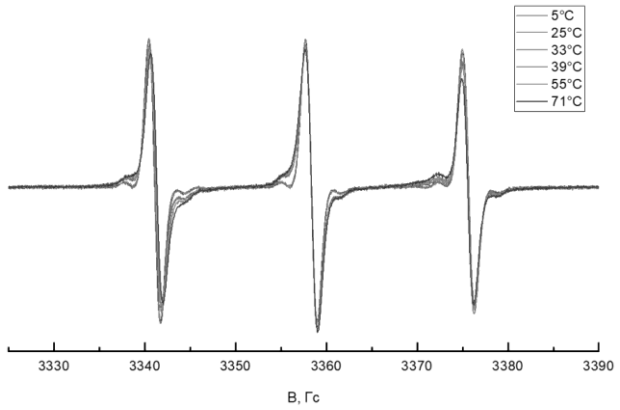


Рис. 4. Температурная серия спектров ЭПР ТЕМРО в системе PNIPAM (клас.)/вода.

Заключение

Показано, что полимеризация НИПАМ в среде $скCO_2$ в присутствии тритиокарбоната имеет первый порядок скорости по концентрации мономера. Определены константы скорости полимеризации при температурах 55, 63 и 70 °C, которые составили $(5.4\pm0.6) \times 10^{-4}$, $(9.3\pm1.3) \times 10^{-4}$, $(1.3\pm0.2) \times 10^{-3}$ $с^{-1}$ соответственно. Методом спектроскопии ЭПР в рамках методики спинового зонда получены значения температуры коллапса полимерных цепей в 6,7% водных растворах ПНИПАМ (клас.) и ПНИПАМ (ОПЦ), составляющие 29 °C и 27 °C, соответственно. НКТР снижается при появлении в цепи ПНИПАМ гидрофобного остатка ОПЦ-агента при одинаковой концентрации раствора 6,7%.

Список литературы

1. Kendall J.L., Canelas D.A., Young J.L., DeSimone J.M., Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide //Chem. Rev. 1999. Vol. 99. № 2. P. 543.
2. Zubanova E.M., Kostjuk S.V., Timashev P.S., Rochev Y.A., Kokorin A.I., Melnikov M.Ya., Golubeva E.N., Inhomogeneities in PNIPAM Aqueous Solutions: The Inside View by Spin Probe EPR Spectroscopy // Polymers, 2021. Vol. 13. № 21. P. 3829.

УДК 544.774.2

Мочалова М.С., Комарова Д.С., Куанышева Д.Д.

Разработка медицинских изделий с использованием сверхкритических технологий

Мочалова Мария Сергеевна – к.т.н., старший научный сотрудник кафедры химического и фармацевтического инжиниринга;
Комарова Дарья Сергеевна – инженер кафедры Химического и фармацевтического инжиниринга;
komarova.d.s@muctr.ru.
Куанышева Дина Даулеткалиевна – студентка кафедры химического и фармацевтического инжиниринга;
[1]ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье описаны процессы получения медицинских изделий на основе биополимеров с использованием технологии сверхкритических Флюидов (сверхкритическая адсорбция, сверхкритическая сушка). Были разработаны материалы на основе хитозана и каррагинана с внедренными активными веществами для использования в качестве регенеративных и гемостатических материалов нового поколения.
Ключевые слова: аэрогели, сверхкритическая сушка, сверхкритическая адсорбция, медицинские изделия.

Development of medical devices using supercritical technologies

Mochalova M.S.[1], Menshutina N.V.[1], Kuansheva D.D.[1]
[1] D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article describes the processes for producing medical devices based on biopolymers using supercritical fluid technology (supercritical adsorption, supercritical drying). Materials based on chitosan and carrageenan with incorporated active substances have been developed for use as next-generation regenerative and hemostatic materials.
Key words: aerogels, supercritical drying, supercritical adsorption, medical devices.

Введение

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 достигаются 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).

Перспектива использования аэрогелей в качестве систем доставки лекарственных средств и функциональных медицинских изделий была впервые предложена в 1996 году [2], и с тех пор интерес к исследованию этих материалов и их использованию в фармацевтической промышленности многократно возрос [3–5]. Благодаря высокой пористости, удельной площади поверхности и малому размеру пор существует возможность производить системы доставки лекарств с контролируемым высвобождением (замедленным или ускоренным), которые будут обладать такими свойствами, как биосовместимость, биодеградируемость и отсутствие токсичности [6]. Малый размер пор органических аэрогелей позволяет внедрить активные фармацевтические субстанции (АФС) преимущественно в аморфной форме [7–9].

Аморфная форма АФС является привлекательной для фармацевтической и медицинской промышленностей, поскольку АФС обладает более высокой растворимостью в сравнении с кристаллическими формами [10]. Это позволяет лекарственным препаратам на основе аморфных АФС быстрее и эффективнее растворяться в среде, что способствует повышенной и более предсказуемой биодоступности [11].

Каппа-каррагинан и хитозан обладают подтверждённой биосовместимостью и хорошо изученным механизмом гелеобразования, однако систематических исследованиц̆й, посвящённых получению аэрогелей на их основе, их структурным характеристикам, поведению в условиях раневой среды и потенциалу контролируемой доставки АФС при ожоговых ранах, в доступной литературе практически отсутствуют. Исследования процессов получения аэрогелей из каппа-каррагинана и хитозана открывают возможности создания раневых покрытий нового поколения, объединяющих структурные преимущества высокопористых материалов с биологической активностью полисахаридного каркаса.

Методическая часть

В рамках исследований были получены хитозановые аэрогели в форме частиц. Процесс получения частиц геля хитозана состоит из следующих этапов: подготовка исходных растворов (раствор хитозана и раствор сшивающего агента), формирование геля, ступенчатая замена растворителя и сверхкритическая сушка. При получении частиц хитозановых аэрогелей были проварьированы концентрации хитозана (1-2 масс.%), сшивающего агента (0.1 – 1М),стороннего полимера (0-0.05 масс%) и кислоты (0.1-0.2М). Процесс состоит из последовательного получения раствора хитозана в уксусной кислоте и водного раствора NaOH (на данной стадии также проводили добавление стороннего полимера - плоксамера 407), после чего раствор хитозана капельно вводят в раствор щелочи. После завершения процесса гелеобразования проводят

ступенчатую замену растворителя и сверхкритическую сушку. Подробно процесс описан в работах [12–14].

Методика получения аэрогелей и криогелей на основе каппа-каррагинана включает следующие этапы: приготовление раствора каппа-каррагинана и сшивающего агента (KCl), гелеобразование, ступенчатая замена растворителя и сверхкритическая сушка (рисунок 1).

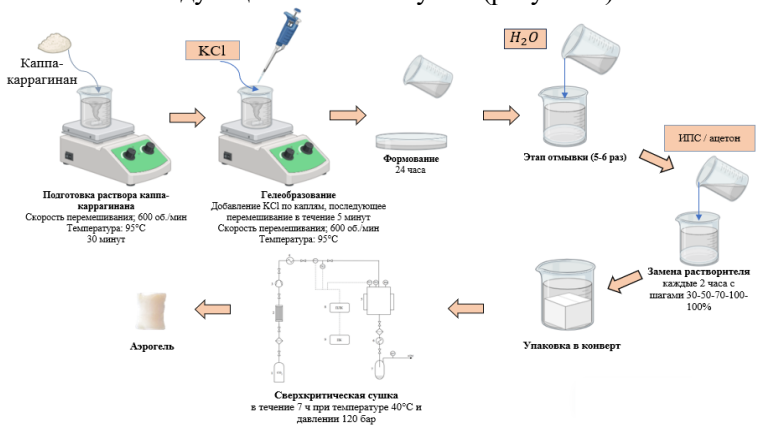


Рис.1. Обозначение потоков при расчете каскада аппаратов

В ходе экспериментальных исследований аэрогелей на основе каппа-каррагинана варьировались концентрации полимера (0.5-2 масс%), KCl (0.15 – 0.6M).

Дополнительно проведены экспериментальные исследования процессов внедрения активных фармацевтических субстанций (эритромицина, лидокаина) в хитозановые аэрогели с помощью двух подходов: адсорбция на этапе замены растворителя и сверхкритическая адсорбция, при варьировании основных параметров этих процессов. Сверхкритический флюид в данных методах используется в качестве растворителя или антирастворителя.

Экспериментальная часть

Все полученные частицы хитозановых аэрогелей обладают высокой площадью удельной поверхности (от 135 до 360 $м^2/г$), малым размером пор (от 3 до 27 нм) и большим объемом пор (от 0.90 до 2.26 $см^3/г$). Малый диаметр пор в совокупности с высокой удельной поверхностью благоприятно влияет на процесс адсорбции АФС в поры полученных частиц аэрогелей, что является важным фактором при получении функциональных медицинских средств для купирования кровотечений с терапевтическим эффектом. Малый диаметр пор будет способствовать адсорбции АФС преимущественно в аморфном состоянии, которое обладает высокой скоростью высвобождения из пор аэрогеля по сравнению с кристаллической формой АФС. Благодаря этому свойству повышается биодоступность АФС и, как следствие, уменьшается время достижения терапевтического эффекта при применении таких медицинских изделий. Кроме того, все частицы хитозановых аэрогелей обладают высокой пористостью (> 95%), что является значительным преимуществом при использовании их в качестве матриц-носителей АФС и местных гемостатических средств для остановки кровотечений различной степени тяжести, поскольку пористость материала напрямую связана с эффективностью остановки кровотечений.

На основе полученных данных аналитических исследований аэрогелей на основе каппа-каррагинана можно сделать вывод, что все образцы обладают мезопористой структурой с максимумом в области 10-25 нм. Наиболее выраженный пик наблюдается для образца 1%-0,3M, что свидетельствует о высокой степени развития пористой структуры и узком распределении пор. Образец 0,5%-0,15M характеризуется более широким распределением пор, что указывает на более неоднородную структуру. Образец 2%-0,6M отличается смещением распределения в область меньших диаметров (12-15 нм), что свидетельствует о формировании более мелких мезопор. Пористость полученных образцов находится в диапазоне 53,1-77%, что свидетельствует о формировании среднепористой структуры. Значения истинной плотности составляют 877,5-991,2 $кг/м^3$ и существенно превышают кажущуюся плотность (206-411,4 $кг/м^3$), что указывает на наличие значительного объёма пор. Наибольшая пористость и минимальная кажущаяся плотность характерны для образца 0,5%–0,15M, тогда как образец 2%–0,6M демонстрирует противоположные значения.Сорбционная ёмкость образцов возрастает с уменьшением концентрации исходного раствора и изменяется в диапазоне 10,49-16,61 г/г. Максимальные значения достигаются для образцов с наибольшей пористостью, что указывает на определяющую роль пористой структуры на сорбционные свойства материала.Были получены композиции «хитозановый аэрогель – АФС» с использованием двух методов адсорбции АФС: адсорбция на этапе замены растворителя и сверхкритическая адсорбция. С использованием метода сверхкритической адсорбции были получены композиции с массовой загрузкой в диапазоне 0.26–3.51% в случае гидрохлорида лидокаина и 8.09–18.08% в случае эритромицина. Для композиций, в которые адсорбция осуществлялась на этапе замены растворителя, массовая загрузка находилась в диапазоне 4.56–59.33%. Рост массовой загрузки при увеличении температуры процесса сверхкритической адсорбции можно объяснить увеличением

растворимости гидрохлорида лидокаина и эритромицина в сверхкритическом диоксиде углерода при увеличении температуры. Однако при повышении температуры процесса сверхкритической адсорбции до 95 °C его массовая загрузка в поры хитозановых аэрогелей уменьшается, что может быть связано с нестабильностью молекулы эритромицина при данных параметрах процесса. Из полученных данных можно сделать вывод о том, что сверхкритическая адсорбция эритромицина в поры частиц хитозановых аэрогелей является перспективным подходом, а сверхкритическая адсорбция гидрохлорида лидокаина обладает достаточно низкой эффективностью.

Адсорбция на этапе замены растворителя позволяет получать частицы хитозанового аэрогеля с большей массовой загрузкой гидрохлорида лидокаина, чем при использовании сверхкритической адсорбции. Причина заключается в разнице растворимостей гидрохлорида лидокаина в изопропиловом спирте и в сверхкритическом диоксиде углерода. В процессе сушки концентрация изопропанола в аппарате уменьшается, что приводит к осаждению АФС в порах аэрогеля. При повышении концентрации гидрохлорида лидокаина в исходном растворе его массовая загрузка в поры аэрогеля увеличивается. Были проведены исследования кинетики процесса сверхкритической адсорбции АФС эритромицина с перемешиванием и без. Были установлены зависимости величины массовой загрузки эритромицина в процессе сверхкритической адсорбции от времени процесса. Выявлено, что организация перемешивания при проведении процесса сверхкритической адсорбции эритромицина в поры частиц хитозановых аэрогелей способствует повышению массовой загрузки АФС на 30–40%. Данное явление связано с повышением движущей силы процесса.

Заключение

Проведённые исследования подтверждают перспективность использования аэрогелей на основе хитозана и каппа-каррагинана в качестве функциональных матриц для систем доставки лекарственных средств и местных гемостатических материалов. Полученные хитозановые аэрогели характеризуются высокоразвитой мезопористой структурой (удельная поверхность 135–360 м²/г, пористость >95%), а аэрогели каппа-каррагинана — мезопористой структурой с максимумом распределения пор в области 10–25 нм и сорбционной ёмкостью до 16,61 г/г. Сравнительный анализ методов внедрения АФС показал, что адсорбция на этапе замены растворителя обеспечивает более высокую массовую загрузку (до 59,33%) по сравнению со сверхкритической адсорбцией (до 18,08%), причём организация перемешивания в процессе сверхкритической адсорбции повышает загрузку эритромицина на 30–40%. Полученные результаты открывают возможности для создания раневых покрытий нового поколения, сочетающих структурные преимущества высокопористых материалов с биологической активностью полисахаридного каркаса; дальнейшие исследования должны быть направлены на оптимизацию параметров процессов, изучение кинетики высвобождения АФС и оценку функциональной эффективности разработанных материалов в условиях моделирования раневой среды.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научной тематики FSSM-2025-0007.

Список литературы

1. Aegerter M. A. и др. Aerogels Handbook. New York: Springer Science & Business Media, 2011. 931 с.
2. Berg A. и др. Medical use of organic aerogels and biodegradable organic aerogels: пат. EP0707474A1 USA. GE Healthcare AS, 1996. № A61L27/56. С. 10.
3. Ulker Z., Erkey C. An advantageous technique to load drugs into aerogels: Gas antisolvent crystallization inside the pores // The Journal of Supercritical Fluids. 2017. Т. 120. С. 310–319.
4. Zhu Y. и др. Application of protein/polysaccharide aerogels in drug delivery system: A review // International Journal of Biological Macromolecules. 2023. Т. 247. С. 125727.
5. Wei S., Yern Chee C., Chuah C. H. Synthesis of chitosan aerogels as promising carriers for drug delivery: A review // Carbohydrate Polymers. 2019. Т. 231. С. 115744.
6. Betz M. и др. Preparation of novel whey protein-based aerogels as drug carriers for life science applications // Journal of Supercritical Fluids. 2012. Т. 72. С. 111–119.
7. Jabbari-Gargari A. и др. Carboxylic acid decorated silica aerogel nanostructure as drug delivery carrier // Microporous and Mesoporous Materials. 2021. Т. 323. С. 111220.
8. Lovskaya D., Menshutina N. Alginate-Based Aerogel Particles as Drug Delivery Systems: Investigation of the Supercritical Adsorption and In Vitro Evaluations // Materials (Basel). 2020. Т. 13, № 2. С. 329.
9. García-González C. A. и др. Aerogels in drug delivery: From design to application // Journal of Controlled Release. 2021. Т. 332. С. 40–63.
10. AboulFotouh K. и др. Amorphous solid dispersion dry powder for pulmonary drug delivery: Advantages and challenges // International Journal of Pharmaceutics. 2020. Т. 587. С. 119711.
11. Kanaujia P. и др. Amorphous formulations for dissolution and bioavailability enhancement of poorly soluble APIs // Powder Technology. 2015. Т. 285. С. 2–15.
12. Mochalova M. S., Demkin K. M., Menshutina N. V. Software Package for Conceptual Design of Processes for Obtaining Chitosan Aerogel Particles // Russ. J. Phys. Chem. B. 2025. Т. 19, № 7. С. 1618–1625.
13. Komarova D. S. и др. Investigation of the Process of Obtaining Chitosan-Based Aerogel Particles with Impregneated Lidocaine Hydrochloride for the Development of Local Hemostatic Agents with an Anesthetic Effect // Russ J Gen Chem. 2023. Т. 93, № 12. С. 3251–3257.
14. Lovskaya D. и др. Chitosan-Based Aerogel Particles as Highly Effective Local Hemostatic Agents. Production Process and In Vivo Evaluations // Polymers (Basel). 2020. Т. 12, № 9. С. 2055.

УКД: 66.061.351; 665.11

Маматмуродов Х.Б., Боголицын К.Г., Иванченко И.Л., Попов Н.В.

Сверхкритическая флюидная экстракция липидов бурых водорослей вида *Saccharina Latissima*

Маматмуродов Хуршед Бегмахмадович – к.х.н., заведующий лабораторией кафедры теоретической и прикладной химии; h.mamatmurodov@narfu.ru
Боголицын Константин Григорьевич – д.х.н., профессор кафедры теоретической и прикладной химии;
Иванченко Николай Леонидович – к.х.н., доцент кафедры теоретической и прикладной химии;
Попов Николай Владимирович – аспирант кафедры теоретической и прикладной химии;
ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова», Россия, Архангельск, 163002, Набережная Северной Двины, дом 17.

В работе рассмотрена эффективность применения сверхкритической флюидной экстракции в извлечении липидной фракции бурых водорослей вида Saccharina latissima Определены оптимальные условия проведения экстракции: температура 80 °С и давление 300 атм, скорость потока CO_2 – 10 г/мин, скорость потока сорастворителя (изопропанола) – 1 мл/мин., продолжительность 240 мин. Анализ состава экстрактов методом газовой хроматографии с масс-детектированием показал, что наиболее распространенными среди жирных кислот являются пальмитиновая, миристиновая (НЖК), олеиновая, пальмитолеиновая (МНЖК), α-линоленовая, эйкозапентаеновая, линолевая, арахидоновая (ПНЖК).
Ключевые слова: бурые водоросли, экстракция, хроматография, липиды, жирные кислоты

Extraction of lipids from brown algae using supercritical fluid extraction

Mamatmurodov Kh.B., Bogolitsyn K.G., Ivanchenko N.L., Popov N.V.
Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia.

This study examines the efficiency of supercritical fluid extraction for recovering the lipid fraction from the brown alga Saccharina latissima. Optimal extraction conditions were determined: a temperature of 80°C, a pressure of 300 atm, a CO_2 flow rate of 10 g/min, a co-solvent (isopropanol) flow rate of 1 mL/min, and a duration of 240 minutes. Analysis of the extract composition via gas chromatography-mass spectrometry revealed that the most abundant fatty acids were palmitic and myristic acids (saturated fatty acids); oleic and palmitoleic acids (monounsaturated fatty acids); and α-linolenic, eicosapentaenoic, linoleic, and arachidonic acids (polyunsaturated fatty acids).
Keywords: brown algae, extraction, chromatography, lipids, fatty acids

Введение

Липиды представляют собой обширную и разнообразную группу органических соединений, растворимых в органических растворителях, но нерастворимых в воде. Они содержатся практически во всех растительных материалах, в том числе и в морских водорослях. Суммарное содержание липидов в водорослях невелико, приблизительно до 3 % от сухой массы. Они включают в себя насыщенные, мононенасыщенные и полиненасыщенные жирные кислоты (НЖК, МНЖК и ПНЖК соответственно), которые существуют как в форме простых липидов, так и в виде гликолипидов, нейтральных и полярных липидов. Бурые водоросли считаются ценным источником незаменимых липидов именно благодаря содержанию полиненасыщенных ω-3 и ω-6 жирных кислот. Эти группы компонентов содержатся в водорослях в количествах, превышающих многие наземные источники [1-2]. Липиды морских водорослей могут быть классифицированы в две категории: неполярные и полярные. Таким образом, их экстракция может эффективно проходить как неполярными средами, так и веществами с умеренной полярностью.

В классических методах извлечения липидов из растительного сырья обычно используются органические неполярные растворители, такие как хлороформ, гексан и пр. Тем временем, сверхкритический диоксид углерода имеет слабо выраженные полярные и неполярные свойства. Кроме того, преимуществом сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) является экологичность, что соответствует принципам «зеленой» химии [3]. Это дает возможность предположить, что метод СКФЭ позволит извлечь липиды из водорослей в полном объеме, исходя из принципа «подобное растворяется в подобном».

Таким образом, целью работы является оценка возможности извлечения липидов из водорослей методом СКФЭ-CO_2.

Методическая часть

В качестве объекта исследования использовали промысловые бурые водоросли Белого Моря вида *Saccharina latissima*, которые были отобраны в акватории Соловецкого архипелага. Водоросли промывали водой от внешних примесей, высушивали до воздушно-сухого состояния (влажность 8–12%) и измельчали в лабораторной мельнице. Обработке подвергали фракции размером 0,25–0,50 мм. Сверхкритическую флюидную экстракцию проводили на установке SFE_500_Lab производства ЗАО «ШАГ» (Россия) [4].

Жирнокислотный состав липидов определяли методом газохроматографического разделения и масс-селективного детектирования.

Методика метилирования жирных кислот

Раствор пробы экстракта в 60 мкл толуола смешивали с 540 мкл раствора метанола и концентрированной соляной кислоты в соотношении 9:1. Смесь нагревали в течение 2 часов при температуре 70 ºС. Для реэкстракции метиловых эфиров жирных кислот добавляли 300 мкл воды и 1600 мкл гексана, встряхивали в течение 1 минуты и центрифугировали, далее отбирая для анализа верхний гексановый слой.

Методика определения жирных кислот методом газовой хроматографии с масс-детектированием

Для определения метиловых эфиров ЖК использовали газовый хроматограф Shimadzu GSMS-QP2010 Plus с капиллярной колонкой OPTIMA WAXplus 60 м х 0.32 мм х 0.25 и масс-селективным детектором.

Условия газохроматографического разделения и масс-селективного детектирования: газ-носитель – гелий газообразный высокой чистоты марки 6.0, объемная доля гелия не менее 99.9999 %об.; режим ввода пробы – объем пробы 1 мкл с делением потока 1/10; температурный режим термостата колонки – 1 минута при температуре 50 ºС, подъем до 180 ºС со скоростью 10 ºС/мин, выдерживание 20 мин, подъем до 200 ºС со скоростью 5 ºС/мин, выдерживание 37 мин. Общее время анализа – 75 мин.; температура инжектора – 250 ºС; объемная скорость газа-носителя через колонку – 2,4 мл/мин (контроль по давлению 105,5 кПа); режим работы масс-спектрометра – ионизация электронами с энергией 100 эВ. Температура источника ионов 200 ºС. Температура интерфейса 200 ºС.

Экспериментальная часть

С целью оптимизации процесса сверхкритической флюидной экстракции липидов из бурых водорослей исследована динамика извлечения данной фракции при следующих условиях: температура 80 °С и давление 300 атм, скорость потока CO_2 – 10 г/мин, скорость потока сорастворителя (изопропанола) – 1 мл/мин., продолжительность варьировался в диапазоне от 60 до 300 мин. Изменение общей концентрации липидов приведено на рисунке 1.

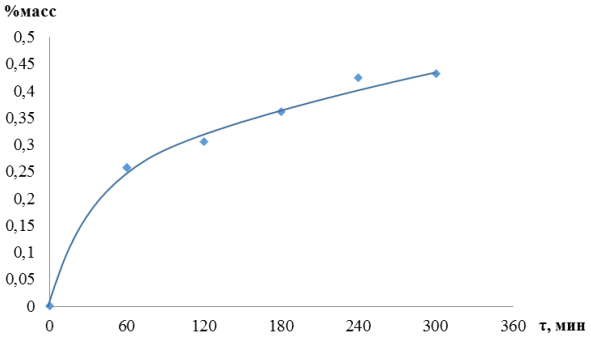


Рисунок 1. Динамика извлечения липидной фракции из водоросли методом СКФЭ.

Исходя из приведенных выше данных (рисунок 1), при извлечении липидной фракции состояние динамического равновесия достигается при 240 минутах. При данной продолжительности экстракции суммарное содержание липидов достигает 0,422%масс от массы сырья.

Методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием исследован жирнокислотный состав экстрактов (рисунок 2 и таблица 1). Наиболее распространёнными среди жирных кислот в составе бурых водорослей являются пальмитиновая (С16:0), миристиновая (С14:0) кислоты (НЖК), олеиновая (С18:1), пальмитолеиновая (С16:1) кислоты (МНЖК), α-линоленовая (С18:3), эйкозапентаеновая (С20:5) (ω-3), линолевая (С18:2), арахидоновая (С20:4) кислоты (ω-6) (ПНЖК).

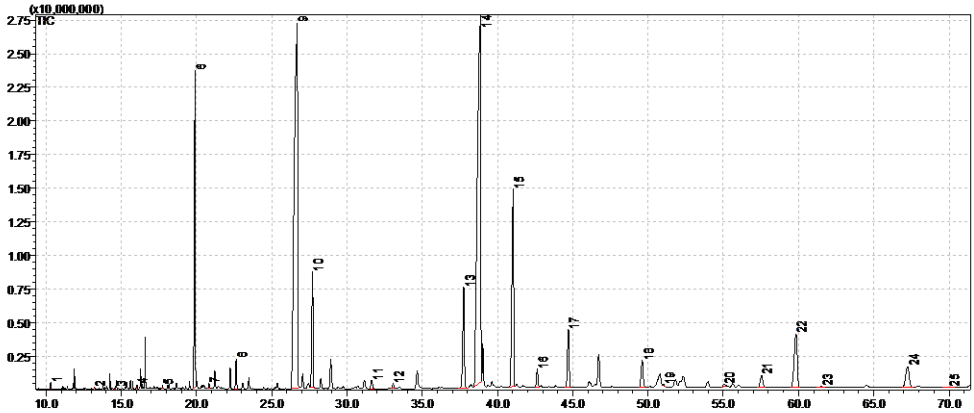


Рисунок 2. Хроматограмма экстракта жирных кислот.

Таблица 1. Расшифровка хроматограммы

№	Кислота	Концентрация, %масс	№	Кислота	Концентрация, %масс
Насыщенные			**10**	Пальмитолеиновая	0,0026
1	Каприловая	0,0001	**12**	цис-10-пальмитолеиновая	0,0001

Продолжение таблицы 1

2	Каприновая	0,0000	**14**	Олеиновая	0,0124
3	Ундециловая	0,0000	**19**	цис-11-эйкозеновая	0,0000

4	Лауриновая	0,0000	**Полиненасыщенные**		
5	Тридекановая	0,0000	**15**	Линолевая	0,0060
6	Миристиновая	0,0058	**16**	γ-линоленовая	0,0005
8	Пентадекановая	0,0004	**17**	α-Линоленовая	0,0018
9	Пальмитиновая	0,0181	**18**	Арахидиновая	0,0004
11	Маргариновая	0,0002	**20**	цис-11,14-эйкозадиеновая	0,0001
13	Стеариновая	0,0025	**21**	цис-8,11,14-эйкозатриеновая	0,0005
25	Бегеновая	0,0001	**22**	Арахидоновая	0,0027
Мононенасыщенные			**23**	цис-11,14,17-эйкозатриеновая	0,0000
7	Миристолевая	0,0001	**24**	Эйкозапентаеновая	0,0013

По результатам газохроматографического анализа показана динамика извлечения различных групп жирных кислот (НЖК, МНЖК, ПНЖК) из бурых водорослей вида *Saccharina latissima.* Она носит характер, аналогичный таковому для суммарной концентрации липидов (рисунок 3), оптимальное время экстракции также составило 240 минут. Преобладающей в составе экстрактов фракцией являются насыщенные жирные кислоты.

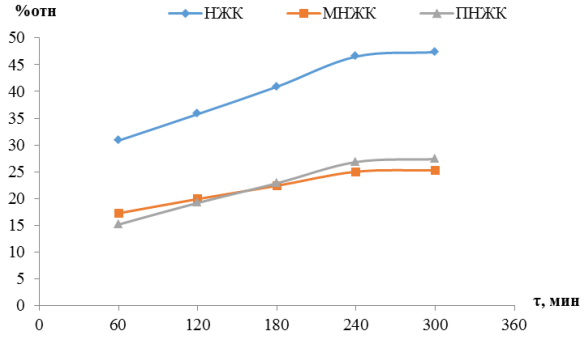


Рисунок 3. Групповой состав жирных кислот, извлеченных из бурых водорослей методом СКФЭ.

Заключение

На основании приведенных исследований экстракции с помощью сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода показана возможность получения липидной фракции из бурых водорослей вида *Saccharina latissima*. Определены оптимальные условия извлечения (оптимальная продолжительность обработки – 240 минут, температура 80 °С, давление 300 атм, скорость потока CO_2 – 10 г/мин, скорость потока сорастворителя (изопропанола) – 1 мл/мин.), а также охарактеризован качественный и количественный состав жирных кислот: в экстрактах преобладают пальмитиновая, миристиновая (НЖК), олеиновая, пальмитолеиновая (МНЖК), α-линоленовая, эйкозапентаеновая, линолевая, арахидоновая кислоты (ПНЖК).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 25-26-20031)

Список литературы

1. Жирнокислотный состав и биологическая активность сверхкритических экстрактов арктической бурой водоросли *Fucus vesiculosus* / К. Г. Боголицын, П. А. Каплицин, Л. К. Добродеева [и др.] // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2016. – Т. 11, № 3. – С. 58-70.

2. Маматмуродов Х. Б. Антиоксидантный комплекс арктических бурых водорослей : дис. ... канд. хим. наук : 2.6.11 / Хуршед Бегмахмадович Маматмуродов ; Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова. – Архангельск, 2025. – 201 с.

3. Боголицын, К. Г. перспективы применения Сверхкритических флюидных технологий в химии растительного сырья / К. Г. Боголицын // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2007. – Т. 2, № 1. – С. 16-27.

4. Влияние вида сушки на структурно-поверхностные характеристики целлюлозы бурых водорослей / К. Г. Боголицын, А. Э. Паршина, Н. В. Шкаева [и др.] // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2021. – Т. 16, № 2. – С. 110-130.

УДК 547.72, 544.52, 544.47, 546.264-31

Клетнов Д.А., Меркулов В.Г., Гладилина В.И., Жарков М.Н.

Разработка безопасных фотохимических подходов к окислению фуранов молекулярным кислородом в среде сверхкритического CO_2

Клетнов Дмитрий Андреевич[1,2] – инженер-исследователь, студент 2 курса магистратуры;
dima.kletnov@mail.ru
Меркулов Владислав Геннадьевич[1] – младший научный сотрудник;
Гладилина Вера Ильинична[1,3] – инженер-исследователь, студент 2 курса магистратуры;
Жарков Михаил Николаевич[1] – к.х.н., старший научный сотрудник;
[1]Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект 47
[2]Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 101000, Москва, ул. Мясницкая 20
[3]Московский физико-технический университет, 141701, Долгопрудный, Институтский переулок 9

В рамках данной работы впервые детально продемонстрирована возможность окисления фуранов молекулярным кислородом в среде сверхкритического диоксида углерода. Разработанный подход основан на использовании простого и доступного органофотокатализатора – 9,10-дибромантрацена – для генерирования синглетного кислорода, который вступает в реакцию [4+2]-циклоприсоединения с фуранами с образованием эндо-пероксидов. Показано, что получаемые эндо-пероксиды активно реагируют с различными нуклеофилами и восстановителями, что может быть использовано для синтеза широкого ряда органических веществ, в том числе α,β-ненасыщенных соединений, спиро- и гетероциклических структур.
Ключевые слова: фураны, синглетный кислород, сверхкритический диоксид углерода, фотохимия, органокатализ

Development of safe photochemical approaches to the oxidation of furans by molecular oxygen in a supercritical CO2 medium

Kletnov D.A.,[1,2] Merkulov V.G.,[1] Gladilina V.I.,[1,3] Zharkov M.N.[1]
[1]Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
[2]National Research University Higher School of Economics, Moscow, Russia
[3]Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia

In this work, the possibility of oxidizing furans with molecular oxygen in a supercritical carbon dioxide medium has been demonstrated for the first time. The developed approach is based on the use of a simple, readily available organic photocatalyst – 9,10-dibromoanthracene – to generate singlet oxygen, which undergoes a [4+2] cycloaddition reaction with furans to form endoperoxides. Then, without an isolation stage, the resulting endoperoxides readily react with various nucleophiles and reducing agents, which paves the synthetic way to a wide range of organic compounds, including α,β-unsaturated compounds as well as spiro- and heterocyclic structures.
Key words: furans, singlet oxygen, supercritical carbon dioxide, photochemistry, organocatalysis

Введение

На сегодняшний день фураны являются одним из наиболее распространенных и изученных классов гетероциклических соединений, что обусловлено их доступностью как продуктов переработки биомассы [1] (Рис. 1) и широкими возможностями к их направленной функционализации для получения полупродуктов или целевых веществ [2].

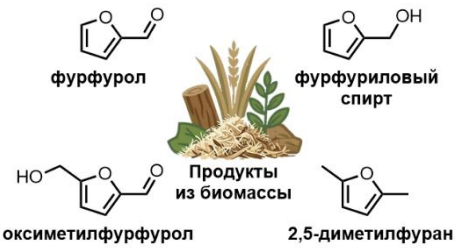


Рис. 1. Фураны, получаемые из биомассы.

Фотохимическое окисление фуранов синглетным кислородом ($^1O_2$) представляет из себя эффективный способ раскрытия фуранового кольца с образованием ненасыщенных дикетонов, бутенолидов, эпоксидов или иных гетероциклических соединений [3] (Рисунок 2). Одним из главных недостатков данных процессов является крайне низкая химическая стабильность образующихся эндо-пероксидов, склонных к последующим термическим превращениям с образованием большого числа побочных продуктов, в том числе, в результате реакции с растворителем. Использование сверхкритического диоксида углерода (ск-CO_2) в качестве реакционной среды позволяет решить сразу несколько ключевых проблем в процессах фотоокисления фуранов, поскольку ск-CO_2 является инертным, низкоплотным и пожаробезопасным растворителем [4,5]. Помимо этого, ввиду полной смешиваемости ск-CO_2 с молекулярным кислородом становится возможным регулировать содержание окислителя в системе, в том числе задавать его высокую концентрацию [6]. Таким образом к задачам исследования относится разработка фотохимических подходов по селективному окислению фуранов молекулярным кислородом в среде ск-CO_2, подбор фотокатализатора и условий процесса окисления, изучение термической стабильности эндо-

пероксидов, а также синтез 1,4-ендионов из различных фуранов и их дальнейшая модификация.

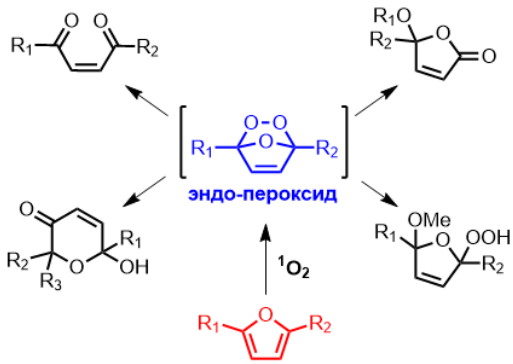


Рис. 2. Реакция фотоокисления фуранов синглетным кислородом.

Методическая часть

Все использованные в работе соединения были получены из коммерческих источников и не подвергались дополнительной очистке, если не указано иное. 2-Метил-5-фенил-3-метилкарбоксилатфуран **5** был получен по известной методике [7], 3,3'-(фуран-2,5-диил)бис(пропан-1-ол) **9** был синтезирован из фурана и акролеина [8].

Реакции фотохимического окисления фуранов в среде сверхкритического диоксида углерода проводились в закрытых стальных реакторах высокого давления (объём 10 см^3), оснащенных якорем магнитной мешалки, а также сапфировыми смотровыми окнами, не поглощающими свет в области ближнего УФ и видимого спектра. В качестве источников света использовались два блока светодиодов (рабочая длина волны 407 нм, совокупная мощность 24 Вт), охлаждаемые циркулирующим теплоносителем и расположенные вплотную к смотровым окнам (Рис. 3).

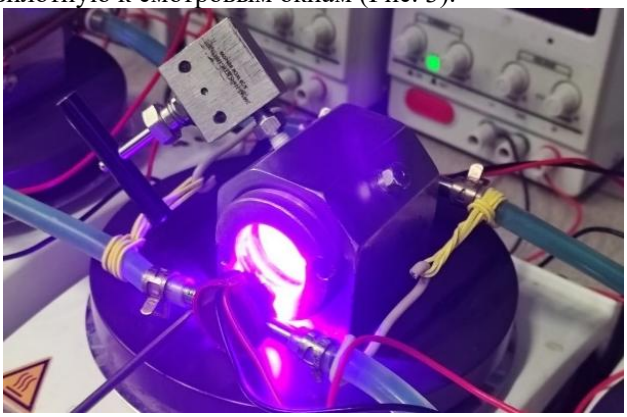


Рис. 3. Изображение реактора высокого давления на 10 см^3 во время фотохимической реакции.

Экспериментальная часть

В рамках экспериментальной работы нами были подобраны условия, позволяющие количественно получать 2,5-дикетогекс-3-ен **2** из 2,5-диметилфурана **1** с использованием 9,10-дибромантрацена (DBA) в качестве фотосенсибилизатора для генерации $^1O_2$ *in situ* (Рис. 4). Образующийся после восстановления диэтилсульфидом непредельный дикетон способен реагировать с различными нуклеофилами, в том числе азид-анионом и цианид-анионом, в среде вода—ск-CO_2 с образованием продуктов **3** и **4** с хорошим и умеренным выходом соответственно. Данные превращения были также осуществлены в one-pot режиме.

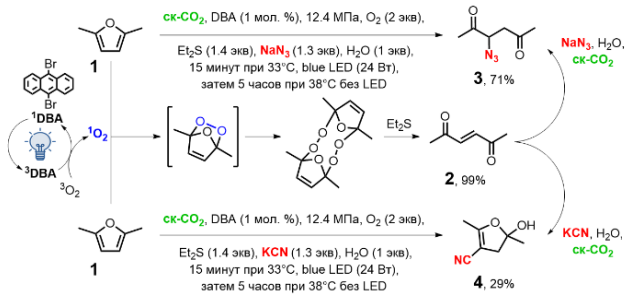


Рис. 4. Реакции фотохимического окисления 2,5-диметилфурана.

Большинство эндо-пероксидов имеют крайне низкую температуру разложения (ниже 0°C) [9], однако эндо-пероксид **6**, образующийся в реакции фотохимического окисления 2-метил-5-фенил-3-метилкарбоксилатфурана **5** имеет температуру разложения 78 °C [10], что позволило нам осуществить его практически количественный синтез в предложенных нами условиях, а затем его восстановление до 1,4-ендиона , полученного в виде смеси E- и Z-изомеров **7** и **8** в соотношении 8 : 5 соответственно (Рис. 5).

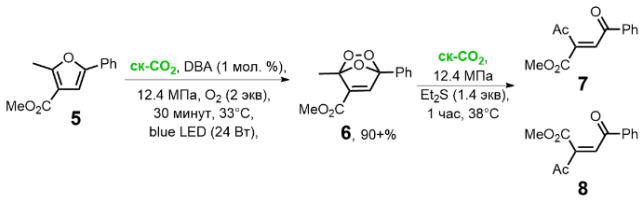


Рис. 5. Реакция фотохимического окисления 2-метил-5-фенил-3-метилкарбоксилатфурана **5**.

На основании полученных результатов было выдвинуто предположение о возможности проведения внутримолекулярной циклизации продуктов окисления производных фурана с образованием спироциклической структуры в предложенных условиях [11]. Так, в результате окисления 3,3'-(фуран-2,5-диил)бис(пропан-1-ола) **9** и нуклеофильной атаки гидроксильной группы в положение 2 образующегося эндо-пероксида был получен [5,5,5]-бис-спирокеталь **10** с выходом 78% (Рис. 6).

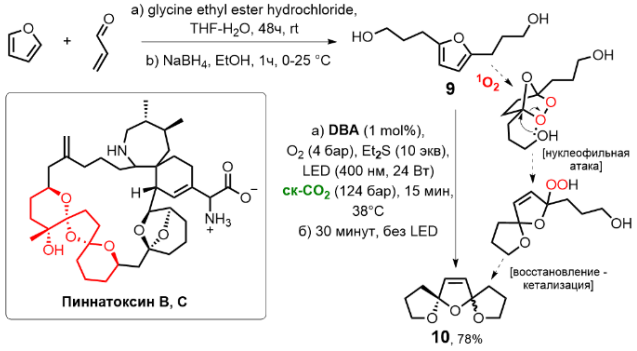


Рис. 6. Реакция циклизации с образованием [5,5,5]-бис-спирокеталя **10**.

Заключение

Разработан фотохимический подход к окислению фуранов молекулярным кислородом в среде сверхкритического диоксида углерода. Подобран катализатор и условия, позволяющие количественно окислять различные замещенные фураны до эндопероксидов, с их последующим преобразованием в 1,4-ендионы или спироциклические соединения. Помимо этого, установлено, что в условиях вода—ск-CO_2 возможно проводить реакции 1,4-присоединения нуклеофилов (азид-аниона и цианид-аниона) к образующимся 1,4-ендионам, в том числе, в формате синтеза *one pot*.

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

Список литературы

1. Chernyshev V. M., Kravchenko O. A., Ananikov V. P. Conversion of plant biomass to furan derivatives and sustainable access to the new generation of polymers, functional materials and fuels // Russ. Chem. Rev. 2017. Т. 86, № 5. С. 357–387.

2. Fedorov A. A., Myasnikov D. A., Uchuskin M. G. A study of the reactivity of 2,4-diphenylfuran // Chem Heterocycl Comp. 2023. Т. 59, № 9–10. С. 713–716.

3. Gollnick K., Griesbeck A. Singlet oxygen photooxygenation of furans // Tetrahedron. 1985. Т. 41, № 11. С. 2057–2068.

4. Merkulov V. G. и др. 2-Fluoroanthraquinone-Catalyzed Photooxidation of Benzylic Hydrocarbons and Aliphatic Alcohols With O_2 in Supercritical CO_2 , Accelerating Effect of Water // Eur J Org Chem. 2026. С. e70775.

5. Ivanova E. A. и др. Duality of Semiconductor Photocatalysts for Sulfide Oxidation in a Supercritical CO_2 Medium: Graphitic Carbon Nitride (gC_3N_4) versus Nano Titania (TiO_2) // ACS Omega. 2025. Т. 10, № 27. С. 29569–29577.

6. Kletnov D. A. и др. Quinizarin—an Effective Photocatalyst for Oxidation of Organic Sulfides in a Supercritical Carbon Dioxide Medium. 2025. Т. 19, № 7.

7. Graziano M. L. и др. Photosensitized Oxidation of Furans; VI[1] . A Simple General Method for the Synthesis of Functionalized *cis* -1,2-Diacylethylenes (2-Ene-1,4-diones) // Synthesis. 1983. Т. 1983, № 02. С. 125–126.

8. Loh C. C. J. и др. Rhodium-Catalyzed Asymmetric Cycloisomerization and Parallel Kinetic Resolution of Racemic Oxabicycles // Angew Chem Int Ed. 2016. Т. 55, № 34. С. 10074–10078.

9. Feringa B. L. Photo-oxidation of furans // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 1987. Т. 106, № 9. С. 469–488.

10. Graziano M. L., Lesce M. R., Scarpati R. Photosensitized oxidation of furans. Part 1. Synthesis and properties of furan endo-peroxides // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 1980. С. 1955.

11. Georgiou T. и др. A Versatile and General One-Pot Method for Synthesizing Bis-spiroketal Motifs // Org. Lett. 2006. Т. 8, № 9. С. 1945–1948.

УДК 582.284:66.061.3

Бровко О.С., Ивахнов А.Д., Бойцова Т.А., Жильцов Д.В.

Экстракция и анализ биологически активных компонентов плодового тела гриба *Ganoderma Applanatum*

Бровко Ольга Степановна – к.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории химии растительных биополимеров;
Ивахнов Артем Дмитриевич – к.х.н., главный технолог;
Бойцова Татьяна Александровна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии растительных биополимеров;
Жильцов Дмитрий Владимирович – к.х.н., научный сотрудник лаборатории химии растительных биополимеров; dnorton.usa@gmail.com;
[1]ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН имени Н.П. Лаверова, Россия, г. Архангельск, 163020, просп. Никольский, 20.
[2] ООО «Русский йод», Россия, Архангельская обл., м.о. Приморский, 163503, д. Псарево, д. 61.

В данном исследовании рассмотрена возможность получения биологически активных веществ из плодового тела гриба вида Ganoderma applanatum с применением суб- и сверхкритического этанола. Установлено, что сверхкритическая флюидная экстракция позволяет извлекать максимальное количество сухих веществ (44,6-51,9 %), фенольных соединений (19,6-20,4 %) и флавоноидов (0,51-0,57 %) от абсолютно сухой биомассы гриба. Сверхкритические экстракты демонстрируют самую высокую антирадикальную активность (269,5-281,8 мкмоль тролокса-экв/г).

Ключевые слова: антирадикальная активность, дереворазрушающий гриб, фенольные соединения, флавоноиды, экстракция

Extraction and analysis of biologically active components of the fruit body of the fungus *Ganoderma Applanatum*

Brovko O.S.[1], Ivakhnov A.D.[2], Boytsova T.A.[1], Zhiltsov D.V.[1]
[1]FECIAR UrB RAS, Arkhangelsk, Russia
[2]Russian Iodine LLC, Arkhangelsk region, Primorsky municipal district, Psarevo village, Russia

This study examines the possibility of extracting biologically active substances from the fruiting body of the Ganoderma applanatum mushroom using sub- and supercritical ethanol. Supercritical fluid extraction was found to allow the maximum extraction of dry matter (44,6-51,9%), phenolic compounds (19,6-20,4%), and flavonoids (0,51-0,57%) from absolutely dry mushroom biomass. Supercritical extracts exhibit the highest antiradical activity (269,5-281,8 µmol Trolox-eq/g).

Key words: antiradical activity, extraction, flavonoids, phenolic compounds, wood-destroying fungus.

Введение

Грибы представляют собой обширную и разнообразную группу эукариотических организмов, играющих ключевую роль в функционировании экосистем. Их трофические стратегии варьируются в широком диапазоне, однако наиболее распространенными являются паразитизм и сапрофитизм. Паразитизм – это тип связи, когда гриб живет за счет другого живого организма, извлекая из него необходимые для роста паразита питательные вещества. Сапрофитизм же направлен на получение питательных веществ из мертвой органической материи.

Среди огромного числа видов царства грибов паразитов и сапрофитов выделяется одна обширная группа видов, напрямую ответственная за разложение древесной биомассы – дереворазрушающие грибы. Сапрофитные дереворазрушающие грибы играют важнейшую роль в разложении органического вещества и круговороте элементов в лесных экосистемах [1].

Важным грибом-деструктором (сапрофитом) является трутовик плоский (*Ganoderma applanatum* (Pers.) Pat.), выступающий в роли санитара леса, активно разрушая мертвую древесину пней, валежника и сухостоя лиственных пород. При разложении мертвой древесины трутовик плоский активно применяет широкий спектр ферментов, расщепляющих основные компоненты древесины (целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин) на более простые вещества, которые затем поглощаются грибом для построения собственного плодового тела. Биологически активные вещества из плодового тела гриба *G. applanatum* традиционно применяются в народной медицине для укрепления иммунитета, снижения уровня сахара в крови и в качестве противовоспалительного средства. Выраженная биологическая активность (антиокислительная, иммуномодулирующая, противоопухолевая, противовоспалительная, иммуномодулирующая и т.д.) веществ плодового тела гриба обусловлена присутствием в его составе полисахаридов, тритерпеноидов и антиоксидантного комплекса, включающего фенольные соединения (ФС) и флавоноиды (ФВ) [2].

Одним из эффективных методов извлечения биологически активных веществ из растительного сырья, включая грибы, является суб- и сверхкритическая флюидная экстракция (СбКФЭ и СКФЭ). В качестве эффективного экстрагента для извлечения БАВ из трутовых грибов применяется этанол [3], обладающий относительно невысокими

критическими параметрами (243 °С и 63 атм.) и не вызывающий высокой деструкции компонентов экстракта.

Таким образом, целью данной работы является получение биологически активных веществ из плодового тела гриба *G. applanatum* с применением суб- и сверхкритической экстракции этанолом.

Методическая часть

В качестве объекта исследования был выбран дереворазрушающий гриб вида *G. applanatum*. Для формирования репрезентативной пробы образцы плодовых тел грибов возрастом 3-4 года были отобраны в смешанном осиново-березовом валежнике на территории Вельского района Архангельской области.

Экстракция суб- (Т,°С/Р, атм.: 180/100 и 180/250) и сверхкритическим (Т,°С/Р, атм.: 250/100 и 250/250) этанолом выполнена на установке, состоящей из автоклава (Waters, USA), насоса высокого давления HPP 4001 (Laboratorni Pristroje Praha, Czechoslovakia), термостата Memmert UF 66 (Memmert, Germany) и ручного регулятора давления BP 66 (GO Regulator, USA). Точность поддержания давления 1 атм., температуры - 0,5 °С. Навеску сырья (~1 г) помещали в автоклав объёмом 10 мл, закачивали этиловый спирт (для вытеснения воздуха и предотвращения окисления) и разогревали термостат до заданной температуры. Продолжительность нагрева не превышала 20 минут. После установления температуры (180 или 250 °С) проводили экстракцию при скорости потока этанола 0,5 мл/мин, давлениях 100 или 250 атм. и продолжительности процесса 30, 60, 90, 120 и 150 минут.

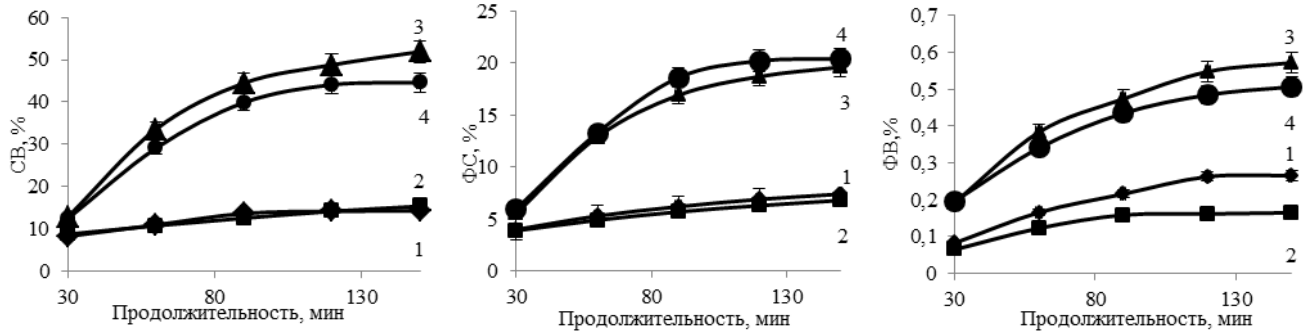
Выход сухих веществ (СВ) определяли гравиметрически. Содержание ФС в полученных экстрактах оценивали методом Пирла-Бенсона. Для построения калибровочного графика использовали природный полифенол – танин (Sigma - Aldrich, USA) [4]. Содержание ФВ в экстрактах определяли фотоколориметрическим методом, основанном на реакции комплексообразования ФВ с хлоридом алюминия. В качестве стандарта использовали дигидрокверцетин (Sigma - Aldrich, USA) [5].

Выход СВ, ФС и ФВ выражали в % от абсолютно сухой массы (% от а.с.м.) плодового тела гриба.

Антирадикальную активность (АРА) экстрактов оценивали по методике [6] с применением катион-радикала ABTS•+ (2,2′-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфокислоты). Для построения калибровочного графика использовали тролокс (6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбоновая кислота) (Sigma - Aldrich, USA).

Экспериментальная часть

Влияние условий экстракции плодовых тел гриба вида *G. applanatum* суб- и сверхкритическим этанолом на выходы СВ, ФС и ФВ представлено на рисунке.



А Б В

1 – 180 °С/100 атм., 2 – 180 °С/250 атм., 3 – 250 °С/100 атм., 4 – 250 °С/250 атм.

Рис. Сравнение субкритической и сверхкритической флюидной экстракции этанолом по выходу СВ (А), ФС (Б) и ФВ (В) из биомассы плодового тела гриба G. applanatum.

Увеличение продолжительности экстракции с 30 до 150 минут при применении как суб-, так и сверхкритического этанола положительно сказывается на выходе СВ, ФС и ФВ. Оптимальная продолжительность экстракции составляет 120-150 минут. Установлено, что СКФЭ, в сравнении с СбКФЭ, более эффективно извлекает из биомассы плодового тела гриба ФС (до 20,4 %) и ФВ (до 0,57 %) при этом общий выход СВ достигает 44,6 – 51,9 %, что в 3-3,4 раза выше, чем при использовании субкритического этанола (14,3-15,4 %).

Повышение давления со 100 до 250 атм. при СКФЭ незначительно снижает общий выход СВ (с 51,9 до 44,6 %), что, вероятно, вызвано частичной деструкцией экстрагируемых веществ при высоком давлении. Важно отметить, что повышение давления незначительно влияет и на выход целевых продуктов (ФС и ФВ) при проведении экстракции как в суб-, так и в сверхкритических условиях. Повышение температуры со 180 до 250 °С, т.е. при переходе к сверхкритическим условиям процесса, существенно увеличивает выход ФС и ФВ: с 6,8-7,4 до 19,6-20,4 % и с 0,17-0,27 до 0,51-0,57 %, соответственно.

С целью обоснования перспективности использования экстрактов в медицинской и фармацевтической практике была выполнена оценка их АРА. Результаты представлены в таблице.

Таблица. АРА экстрактов из плодового тела гриба вида G. applanatum, полученных методами СбКФЭ и СКФЭ

Тип экстракции	Условия экстракции	Продолжительность, мин	АРА, мкмоль тролокса-экв/г
СбКФЭ	180 °С/100 атм.	30	72,5±3,6
		60	99,9±5,1
		90	118,4±6,2
		120	131,8±7,0
		150	153,1±7,8
	180 °С/250 атм.	30	47,9±2,5
		60	86,1±4,3
		90	126,3±6,4
		120	154,3±8,1
		150	182,4±9,8
СКФЭ	250 °С/100 атм.	30	70,7±3,5
		60	143,3±7,4
		90	206,1±10,5
		120	240,7±12,0
		150	281,8±14,2
	250 °С/250 атм.	30	54,2±2,8
		60	123,9±6,2
		90	198,2±10,0
		120	244,6±12,3
		150	269,5±13,5

Установлено, что экстракты, полученные с использованием СбКФЭ демонстрируют более низкую АРА по сравнению с экстрактами, полученными методом СКФЭ. В частности, максимальная АРА (182,4±9,8 мкмоль тролокса-экв/г) субкритического экстракта при 180 °С/250 атм. в 1,5 раза ниже величины АРА, достигнутой при СКФЭ в условиях 250 °С/100 атм. (281,8±14,2 мкмоль тролокса-экв/г).

Показано, что увеличение давления в сверхкритической области экстракции до 250 атм. приводит к незначительному снижению АРА (до 269,5±13,5 мкмоль тролокса-экв/г), что может свидетельствовать о частичной деструкции антиоксидантных соединений в данных условиях. Следует отметить, что увеличение АРА экстрактов четко коррелирует с динамикой роста в экстрактах содержания ФС и ФВ при увеличении продолжительности при СбКФЭ и СКФЭ (рис. 1 и табл. 1). Следовательно, АРА экстрактов определяется в первую очередь присутствием в них ФС и ФВ.

Заключение

Получены экстракты, содержащие биологически активные вещества, из плодового тела гриба *G. applanatum* с применением СбКФЭ и СКФЭ этанолом.

Установлено, что повышение продолжительности (с 30 мин до 150 минут) и температуры (со 180 °С до 250 °С) экстракции оказывает положительное влияние на выход СВ (до 44,6-51,9 %), ФС (до 19,6-20,4 %) и ФВ (до 0,51-0,57 %) в экстрактах, наибольшее содержание которых достигается в условиях СКФЭ (250 °С и 100/250 атм)

Экстракты, полученные из биомассы плодового тела гриба *G. applanatum* с применением СКФЭ (250 °С/100 атм. и 250 °С/250 атм.), обладают наибольшей АРА (269,5-281,8 мкмоль тролокса-экв/г), причем повышение содержания ФС и ФВ в экстрактах приводит к пропорциональному увеличению АРА.

Список литературы

1. Сторженко В.Г. Грибные консорты в формировании структур лесов // Ульяновский медико-биологический журнал, 2012. № 4. с. 149-153.

2. Hanyu X., Lanyue L., Miao D., Wentao F., Cangrana C., Hui S. Effect of *Ganoderma applanatum* polysaccharides on MAPK/ERK pathway affecting autophagy in breast cancer MCF-7 cells // International Journal of Biological Macromolecules, 2020. No. 146. p. 353-362.

3. Brovko O.S., Ivakhnov A.D., Boitsova T.A., Zhiltsov D.V. Sub- and supercritical extraction of *Fomes fomentariu*s fungus fruit body with ethanol // Russ. J. Phys. Chem. B, 2021. Vol. 15, No. 8. p. 1273-1280.

4. Орлов А.С., Бровко О.С., Зубов И.Н. Оценка мешающего влияния гумусовых веществ на точность определения лигносульфонатов в водных средах // Вода и экология: проблемы и решения, 2018. Т. 4. № 76. с. 20–26.

5. Адамцевич Н.Ю., Закржевская Е.И., Феськова Е.В., Леонтьев В.Н., Титок В.В. Разработка и валидация методики количественного определения флавоноидов в листьях *Lithospermum officinale* (Boraginaceae) // Растительные ресурсы, 2022. Т. 58. № 1. с. 100–108.

6. Olszowy-Tomczyk M., Wianowska D. A comparative evaluation of the antioxidant ability of *Polygonum cuspidatum* extracts with that of resveratrol itself // Processes, 2025. Vol. 13, No. 9. p. 1–16.

УДК 54.05

УДК 544.032

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

Образование смешанных оксидов La-M (M=Al, Nb, Zr) из оксидов в среде водного флюида

Любимов Егор Юрьевич – м.н.с., аспирант; Egor.lyubimov10@gmail.com
Васютин Павел Романович – н.с., аспирант;
Гордиенко Юрий Александрович – н.с., к.х.н.;
Синев М.Ю. – в.н.с., д.х.н.
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Россия, Москва, 119991, ул. Косыгина, дом 4.
Ивакин Юрий Дмитриевич* – с.н.с., к.х.н.
*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Россия, Москва, 119991, ул. Ленинские горы, дом 1, стр. 3.

Рассмотрена возможность получения двойных оксидных соединений в системах La_2O_3–M_xO_y (M – Al, Zr, Nb) при термообработке и обработке водным флюидом. Показано, что при 400°C и плотности водного флюида 0,2 г/см^3 глубина протекания процесса синтеза двойных оксидов снижается в ряду $LaAlO_3$ > $LaNbO_4$ > $La_2Zr_2O_7$, что определяется интенсивностью гидратации индивидуальных оксидов в среде водного флюида, снижающейся от Al_2O_3 к ZrO_2. Обработка смеси оксидов ниобия и лантана в среде водного флюида приводит к образованию тетрагональной и моноклинной кристаллических модификаций $LaNbO_4$. При последующей термообработке тетрагональная форма переходит в моноклинную. Выход $LaNbO_4$ возрастает с увеличением времени обработки смеси La_2O_3 с Nb_2O_5 в среде водного флюида. Это указывает на протекание синтеза в условиях кинетического контроля. Взаимодействие исходных оксидов при термообработке (900°C) не происходит ни в одной из трёх изученных систем.

Ключевые слова: простые оксиды, двойные оксидные соединения, синтез, водный флюид, гидратация.

Formation of mixed oxides La-M (M=Al, Nb, Zr) from oxides in water fluid media

Lyubimov[1] E.Yu., Vasyutin[1] P.R., Gordienko[1] Yu.A., Sinev[1] M.Yu., Ivakin[2] Yu.D.
[1]Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS, Moscow, Russia
[2]Chemical Faculty, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

The possibility of obtaining mixed oxides in the La_2O_3–M_xO_y systems (M – Al, Zr, Nb) through high-temperature treatment and treatment in a water fluid (WF) medium was examined. It has been shown that at 400°C in the WF of 0.2 g/cm³ density the yield of double oxides decreases in the series $LaAlO_3$ > $LaNbO_4$ > $La_2Zr_2O_7$, which is determined by the intensity of hydration of individual oxides in the WF medium that decreases from Al_2O_3 to ZrO_2. The treatment of the La_2O_3–Nb_2O_5 mixture in the WF medium leads to the formation of tetragonal and monoclinic modifications of $LaNbO_4$. During the subsequent heat treatment at 900°C, the tetragonal form transforms into the monoclinic one. The yield of LaNbO4 increases at increasing time of the La_2O_3–Nb_2O_5 mixture treatment in the WF medium. The latter indicates that the synthesis proceeds under the kinetic control. No interaction between the individual oxides occurs during high-temperature treatment at 900°C in any of the three systems.
Keywords: simple oxides, synthesis, double oxide compounds, water fluid, hydration.

Смешанные оксиды металлов широко применяются в различных областях, включающих электронику, оптику, энергетику, медицину и в качестве катализаторов различных химических реакций. Смешанные оксиды, содержащие редкоземельные элементы, являются перспективными катализаторами процессов высокотемпературного селективного окисления лёгких алканов (ВСО ЛА) в олефины. Одной из таких оксидных систем, рассматриваемой в качестве перспективного катализатора для процессов ВСО ЛА, является алюминат лантана ($LaAlO_3$) со структурой перовскита. Однако на данный момент механизм каталитического действия алюмината лантана в процессе ВСО ЛА полностью не решен. Также нет надежных данных о том, обладают ли аналогичными каталитическими свойствами оксидные соединения лантана с другими элементами, имеющие отличную от алюмината лантана структуру. В качестве таких систем могут быть рассмотрены цирконат ($La_2Zr_2O_7$) и ниобат ($LaNbO_4$) лантана, со структурой типа пирохлора и шеелита, соответственно.

Наиболее распространёнными способами получения смешанных оксидных катализаторов являются методы пропитки по влагоемкости, осаждения и золь-гель синтеза с последующей высокотемпературной обработкой на завершающем этапе. К недостаткам данных методов можно отнести применение при синтезе водорастворимых солей металлов, которые, зачастую, гораздо дороже, чем их оксиды, а также образование жидких отходов в процессе синтеза, для очистки и переработки которых требуются дополнительные стадии. Присутствие в растворах анионных и катионных примесей также может приводить к образованию нежелательных дефектов в получаемых материалах, что может

привнести неопределенность в интерпретацию каталитических свойств.

В связи с этим, представляет интерес синтез смешанных оксидов из индивидуальных оксидов металлов. Имеются примеры получения сложных оксидов методом механо-химического синтеза и обработкой смеси индивидуальных оксидов в среде водного флюида (ВФ). Преимуществом обработки в ВФ по сравнению с механо-химическими методами является то, что, варьируя параметры обработки (температуру, плотность флюида, время обработки) и последовательность стадий обработки, можно получать системы с различным химическим составом и структурой [1], что представляет интерес для установления связи между структурой системы и её физико-химическими свойствами.

Синтез смешанных оксидов осуществлялся обработкой смеси индивидуальных оксидов, с соотношением La:M 1:1 (M = Al, Nb, Zr), в среде ВФ (415°C, плотность флюида 0,2 г/см^3, время обработки 60 или 142 часа) или высокотемпературной обработкой (900°C, время обработки 2 часа). Для определения влияния типа предшественника на химический состав и структуру получаемых систем были приготовлены образцы, в которых один из оксидов был заменён на нитрат соответствующего металла. Все образцы проходили заключительную термообработку при 900°C на воздухе.

Было обнаружено, что термическая обработка смесей индивидуальных оксидов не приводит к образованию двойных оксидов. В случае обработки в ВФ в течение 60 часов в системе La-Al методом РФА регистрируется образование фаз $LaAlO_3$ и La_2O_3; в системе La-Nb наблюдается образование фазы $LaNbO_4$, а также присутствуют фазы La_2O_3 и Nb_2O_5; в La-Zr двойной оксид не образуется. Для системы La-Nb при увеличении времени обработки в ВФ до 142 часов отмечено увеличение относительных (по отношению к Nb_2O_5) интенсивностей дифракционных линий всех присутствующих в образце фаз, что вызвано как уменьшением доли оксида ниобия в образце из-за его перехода в гидратированные формы, так и взаимодействием этих форм с гидроксидом лантана в результате которого образуется $LaNbO_4$. Образование гидратированных форм оксида ниобия происходит менее интенсивно, по сравнению с оксидом алюминия. Это предположение основано на том, что в образце, подвергнутом обработке в ВФ в течение 60 часов, после прокаливания при 900°C методом РФА фиксируется образование La_3NbO_7. Предшественниками этого двойного оксида могут быть гидратированные формы оксида ниобия. Однако, после более длительной обработки данная фаза не наблюдается, что может говорить об увеличении относительной доли ниобия в составе гидратированных форм. Показано, что после обработки в среде ВФ наблюдается образование $LaNbO_4$ тетрагональной модификации, которая стабильна при температурах выше 500°C [2-3]. После прокаливания при 900°C тетрагональная модификация ниобата лантана переходит в моноклинную. Высказано предположение о том, что стабилизация высокотемпературной формы связана с высокой дисперсностью образца, которая снижается при термообработке, о чем свидетельствует увеличение размеров областей когерентного рассеяния.

При замене оксида лантана на более реакционноспособный в среде ВФ нитрат лантана в системах La-Al наблюдается переход всего лантана в фазы алюмината, гидроксида и оксида La. Согласно [4], нитрат лантана сначала превращается в оксид, после чего взаимодействует с бёмитом, гидратированной формой оксида алюминия, образование которого является лимитирующей стадией образования алюмината лантана. При использовании нитрата алюминия он полностью переходит в бёмит и расходуется на образование алюмината лантана.

Замена оксида лантана на нитрат в системе La-Zr не приводит к образованию смешанного оксида. Отсутствие взаимодействия соединения лантана (нитрата/оксида) с оксидом циркония, вызвано малой реакционной способностью последнего в условиях синтеза. При замене оксида циркония на $ZrO(NO_3)_2$ (азотнокислый цирконил) при обработке в ВФ наблюдается образование фазы $La_2Zr_2O_7$. Причина заключается в возможности образования гидратированных форм оксида циркония, что является необходимым условием протекания взаимодействия с гидратированными формами оксида лантана с образованием смешанного оксида.

Образование сложных оксидов может быть описано схемой:

$$La_2O_3 + n\ H_2O \Leftrightarrow La_2O_3\times(H_2O)_n \quad (1)$$

$$MO_x + m\ H_2O \Leftrightarrow MO_x\times(H_2O)_m \quad (2)$$

$$La_2O_3\times(H_2O)_n + 2\ MO_x\times(H_2O)_m \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow La_2M_2O_{(3+x)}\times(H_2O)_{(n+m)} \quad (3)$$

$$La_2M_2O_{(3+x)}\times(H_2O)_{(n+m)} \Leftrightarrow La_2M_2O_{(3+x)} + (n+m)\ H_2O \quad (4)$$

Все реакции (1)-(4) являются обратимыми. Глубина протекания брутто-реакции образования сложных оксидов определяется интенсивностью протекания реакции (2), которая убывает в ряду $Al_2O_3 > Nb_2O_5 > ZrO_2$ и равна нулю для оксида циркония. Это подтверждается микрофотографиями (рис.1) индивидуальных оксидов до и после обработки в среде ВФ, при тех же условиях, что проводился синтез смешанных оксидных систем. Наиболее сильные изменения под действием ВФ претерпевает оксид алюминия (панели 1А и 1Б на рисунке 1). Его структура разрыхляется, частицы, входящие в состав агломератов, становятся более крупными и хорошо ограненными. Исходно ячеистая структура оксида ниобия также разрыхляется и становится похожей на структуру оксида алюминия после обработки в ВФ (панели 2А и 2Б) Можно, однако, заметить, что такой эффект наблюдается не во всей массе образца: в части её сохраняется исходная морфология частиц Nb_2O_5. Морфология ZrO_2 (панели 3А и 3Б) практически не изменяется.

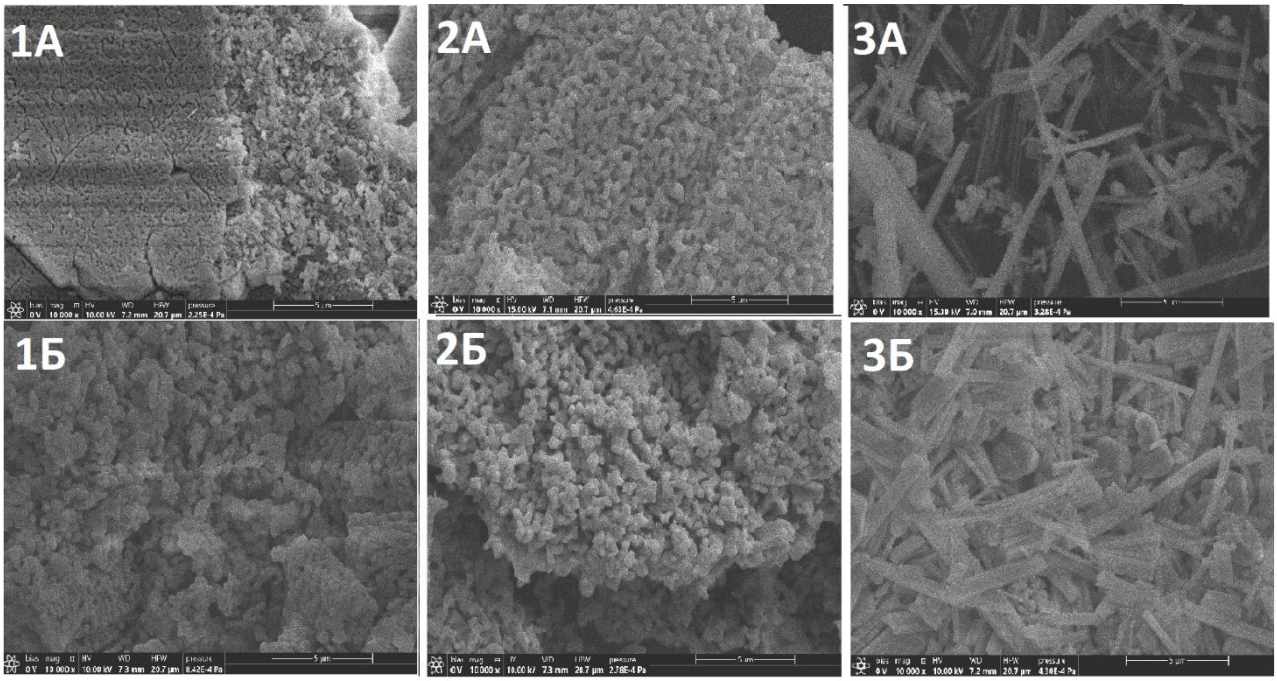


Рисунок 1 – Микрофотографии Al_2O_3 (1), Nb_2O_5 (2) и ZrO_2 (3); А – исходные оксиды, Б – после обработки в среде ВФ.

Наиболее вероятным представляется предложенный ранее механизм превращения оксидов в среде ВФ [5-7], связанный с возникновением твердофазной подвижности, которая, в свою очередь, определяется степенью гидратации исходных оксидов. В случае синтеза сложных оксидов эта подвижность, по-видимому, способствует образованию смешанных гидроксидов, являющихся промежуточными соединениями при образовании конечных оксидных продуктов. Синтез однофазных образцов, содержащих только фазы двойных оксидов, в системах La-Al и La-Zr возможен с использованием нитратов Al и Zr в качестве предшественников, поскольку в этом случае синтез не включает стадию разрушения высоко устойчивой решётки оксидов этих элементов.

Список литературы

1. Васютин П.Р., Синев М.Ю., Лагунова Е.А., и др. Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2023. Т. 18, № 3. С. 51-68.

2. Huse M., Skilbred A.W.B., Karlsson M. et al. Journal of Solid State Chemistry. 2012. V. 187. P. 27-34.

3. Sarin P., Hughes R.W., Lowry D.R. et al. J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. P. 3307-3319.

4. Васютин П.Р., Лагунова Е.А., Синев М.Ю. и др. Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2021. Т. 16, № 3. С. 73-90.

5. Danchevskaya M.N., Ivakin Y.D., Torbin S.N. et al. J. Supercrit. Fluids. 2007. V. 42. P. 419-424.

6. Torbin S.N., Danchevskaya M.N., Martynova L.F. et al. High Press. Res. 2001. V.20. P. 109-119.

7. Kholodkova A.A., Danchevskaya M.N., Ivakin Y.D. et al. J. Supercrit. Fluids. 2016. V. 117. P. 194-202.

УДК 628.381:544.032.7

Аетов А.У., Хабриев И.Ш., Гильмутдинов И.И.

Исследование кинетики и технико-экономическая оценка сверхкритического водного окисления куриного помёта

Аетов Алмаз Уралович – к.т.н., заместитель директора по учебной работе и научной деятельности Института химического и нефтяного машиностроения; aetovalmaz@mail.ru
Хабриев Ильнар Шамилевич – д.х.н., доцент кафедры теоретических основ теплотехники;
Гильмутдинов Ильнур Ильсурович – к.т.н., заместитель директора по внеучебной работе Института химического и нефтяного машиностроения, доцент кафедры теоретических основ теплотехники;
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
Россия, Казань, 420015, улица Карла Маркса, дом 68.

Проведены экспериментальные исследования газификации куриного помёта в сверхкритической воде при 350 и 380 °C, 29,5 МПа и времени 10–30 минут. Максимальная конверсия органики в газ (48,7 %) достигается при 380 °C и 10 минутах. Хромато-масс-спектрометрией идентифицированы промежуточные продукты в жидкой и твёрдой фазах. Предложена схема превращений, включающая конкуренцию гидролиза и конденсации. Технико-экономический анализ показал чистую приведённую стоимость 62,4 млн руб., внутреннюю норму доходности 28,3 %, срок окупаемости 3,2 года. Экологический эффект – 13 500 т CO_2-экв./год. Результаты – основа промышленной установки мощностью 10 т/сут.

Ключевые слова: сверхкритическое водное окисление, куриный помёт, газификация, кинетика, промежуточные продукты.

Kinetics study and techno-economic assessment of supercritical water oxidation of chicken manure

Aetov A.U., Khabriev I.Sh., Gilmutdinov I.I.
Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

Experimental studies of chicken manure gasification in supercritical water were conducted at 350 and 380 °C, 29.5 MPa, and 10–30 minutes. Maximum conversion of organics to gas (48.7 %) is achieved at 380 °C and 10 minutes. Intermediate products were identified by chromatography-mass spectrometry. A transformation scheme is proposed involving competition between hydrolysis and condensation. Techno-economic analysis showed net present value of 62.4 million rubles, internal rate of return of 28.3 %, payback period of 3.2 years. Environmental effect is 13,500 t CO_2-eq./year. Results are the basis for an industrial plant with capacity of 10 t/day.

Key words: supercritical water oxidation, chicken manure, gasification, kinetics, intermediate products.

Введение

Утилизация отходов животноводства, в частности куриного помёта, является острой экологической и экономической проблемой для многих регионов, включая Республику Татарстан. Традиционные методы (компостирование, анаэробное сбраживание, длительное хранение в открытых лагунах) характеризуются либо низкой эффективностью обезвреживания, либо значительными выбросами парниковых газов (метана, закиси азота), либо загрязнением водных объектов и почв. Перспективной альтернативой является сверхкритическое водное окисление (СКВО) – процесс, протекающий при температурах выше критической точки воды (T > 647,15 K) и давлениях выше 22,1 МПа, в котором вода становится неполярным растворителем, способным полностью окислять органические соединения до CO_2, H_2O и безвредных минеральных остатков за несколько минут. В отличие от традиционных подходов, СКВО не требует предварительной сушки сырья и может перерабатывать высоковлажные отходы с влажностью до 80–90 %, что делает его особенно привлекательным для переработки куриного помёта [1, 2].

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование кинетики газификации куриного помёта в сверхкритической воде, идентификация промежуточных продуктов реакции, разработка CFD-модели процесса и выполнение технико-экономической и экологической оценки предлагаемой технологии.

Методическая часть

Объект исследования – куриный помёт, отобранный в Арском районе Республики Татарстан, с влажностью ~70 %. Перед экспериментами помёт механически очищался от крупных включений и разбавлялся дистиллированной водой до необходимой концентрации сухого вещества (10 % масс.).

Эксперименты проводились на периодической установке (автоклав) объёмом 1000 мл из сплава Hastelloy C-276, рассчитанной на давление до 35 МПа и температуру до 750 °C (рис. 1). Нагрев осуществлялся электрической рубашкой мощностью 3,5 кВт с тремя независимыми зонами нагрева, охлаждение – встроенным змеевиком. Контроль температуры – хромель-алюмелевой термопарой типа К, давления – образцовым манометром класса 0,4.

В каждом опыте навеску помёта (в пересчёте на сухое вещество) загружали в реактор, заливали дистиллированной водой, герметизировали и нагревали до рабочих температур (350 и 380 ^{0}C) со скоростью ~10 ^{0}C/мин. Время выдержки варьировалось от 10 до 30 мин. Давление в процессе составляло 29,5 МПа (автогенное). По окончании реакции реактор охлаждали, разгерметизировали, отбирали газовую, жидкую и твёрдую фазы [3].

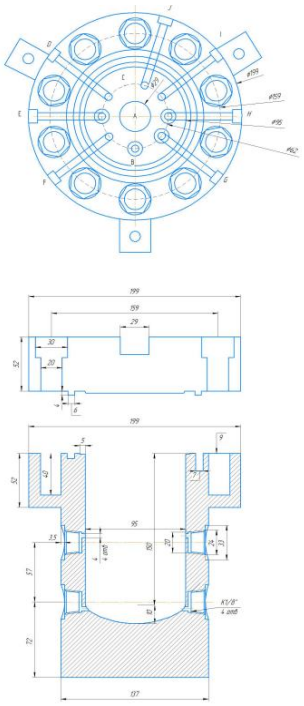


Рис. 1. Чертёж реактора для СКВО (периодическая установка).

Конверсию органики в газ (X) определяли гравиметрически по разности масс сухого остатка до и после реакции с поправкой на зольность. Состав жидкой фазы и ацетонового экстракта твёрдого остатка анализировали на газовом хроматографе «Хроматэк – Кристалл 5000.2» с масс-спектрометрическим детектором (колонка DB-1, 100 м × 0,25 мм, режим программирования температуры 50→250 ^{0}C, скорость 5 °C/мин) [4]. Идентификацию соединений проводили по библиотеке масс-спектров NIST.

Экспериментальная часть

На рис. 2 представлена кинетика конверсии органики в газ. При 350 °C конверсия монотонно растёт с 35,7 % (10 мин) до 47,4 % (30 мин). При 380 °C уже через 10 мин достигается 47,6 %, а к 30 мин – лишь 48,7 %, т.е. процесс выходит на плато. Таким образом, повышение температуры на 30 ^{0}C позволяет сократить время реакции в 3 раза при сохранении высокой конверсии.

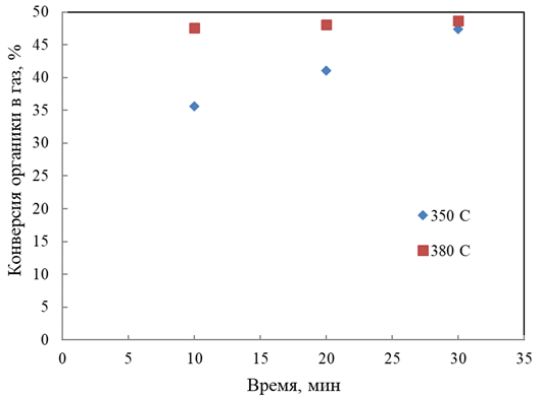


Рис. 2. Зависимость конверсии органики в газ от времени при 350 и 380 ^{0}C.

Выход газа (г/г сухого помёта) коррелирует с конверсией: при 350 ^{0}C – 0,23–0,29, при 380 °C – 0,29–0,31 г/г (рис. 3). Максимальный выход ~0,31 г/г достигается при 380 °C, 10 мин.

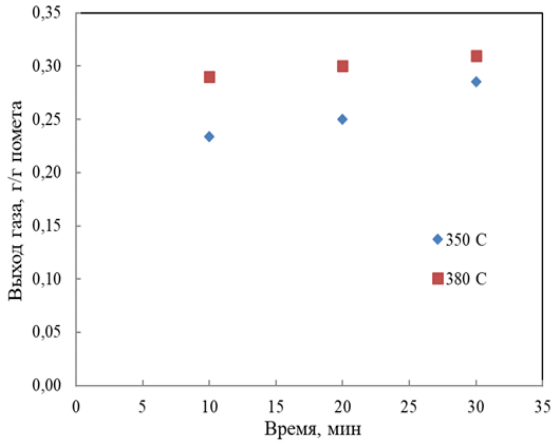


Рис. 3. Кинетика выхода газа при газификации куриного помёта.

Оценка константы скорости по модели псевдопервого порядка дала значения: при 350 °C – 0,044 мин$^{-1}$ (10 мин), при 380 °C – 0,065 мин$^{-1}$, что почти в 1,5 раза выше. Энергия активации, рассчитанная по уравнению Аррениуса, составила ~44 кДж/моль, что характерно для диффузионно-контролируемых процессов в жидкой фазе.

Хромато-масс-спектрометрический анализ водной фазы (табл. 1) показал широкий спектр промежуточных соединений. На ранней стадии (350 ^{0}C, 10 мин) доминируют ацетон, уксусная кислота, метилпиразин, бутановая кислота, что свидетельствует о гидролизе и декарбоксилировании. При увеличении времени до 30 мин растёт содержание пиразинов (метил-, диметил-, этилпиразины), пирролов, 2-пирролидинона, фенолов и циклопентенонов, указывая на протекание реакций Майяра, альдольной конденсации и циклизации аминокислот.

Таблица 1. Основные компоненты жидкой фазы после СКВО (350 °C, 30 мин)

Компонент	Концентрация, %
Acetone	10,03
Acetic acid	11,55
Butanoic acid	10,51
Pyrazine, methyl-	10,46
2-Pyrrolidinone, 1-methyl-	5,07
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	8,10

В ацетоновом экстракте твёрдого остатка обнаружены бензол, толуол, этилбензол, диизопропиловый эфир и N,N-диметилформамид, что указывает на образование углеродистого кокса с включёнными ароматическими структурами – продукта поликонденсации и дегидроциклизации.

Полученные данные позволили предложить следующую схему превращений: на начальном этапе (до 10 мин) происходит гидролиз белков и углеводов до низкомолекулярных кислот, кетонов и альдегидов; часть

этих продуктов декарбоксилируется и дегидратируется с образованием газов (CO_2, CH_4, H_2). Однако параллельно аминокислоты циклизуются в пиразины и пирролидиноны, а карбонильные соединения конденсируются в циклопентеноны и далее – в ароматические структуры, которые осаждаются на твёрдую фазу в виде кокса. Именно эти конкурирующие реакции ограничивают конверсию на уровне 48–49 % при 380 °C.

Разработана CFD-модель реактора СКВО в программном комплексе ANSYS Fluent с использованием оригинальных UDF-модулей, задающих теплофизические свойства сверхкритической воды (по уравнению IAPWS-95) и скорость реакции. Расчётная сетка содержала ~550 тыс. ячеек. Модель воспроизводит экспериментальные данные с погрешностью не более 8 % и показала, что при вертикальной компоновке реактора формируются устойчивые конвективные ячейки, обеспечивающие интенсивное перемешивание и выравнивание температуры.

Технико-экономическая и экологическая оценка

Выполнен сравнительный анализ трёх технологий: СКВО, закрытое компостирование и анаэробное сбраживание для установки производительностью 10 т/сут (в пересчёте на влажность 70 %). Капитальные затраты составили: СКВО – 35,5 млн руб., компостирование – 27,0 млн руб., анаэробное сбраживание – 42,5 млн руб. Годовые эксплуатационные расходы – 5,4; 3,7 и 4,85 млн руб./год соответственно.

Доходы от реализации продуктов (горючий газ, удобрения, электроэнергия) составили: 6,55; 0,5 и 5,8 млн руб./год. Расчёт денежных потоков на 10-летнем горизонте (ставка дисконтирования 12 %) показал (табл. 2):

Таблица 2. Показатели экономической эффективности

Показатель	СКВО	Компостирование	Анаэробное сбраживание
NPV, млн руб.	62,4	–5,2	28,1
IRR, %	28,3	6,1	16,8
DPP, лет	3,2	>10	5,7
PI	2,76	0,81	1,66

Экологический эффект: предотвращение выбросов парниковых газов – 13 500 т CO_2-экв./год (за счёт замены хранения в лагунах и использования синтез-газа вместо ископаемого топлива); полное исключение загрязнения водных объектов (отсутствие фильтрационных стоков); сокращение земельных отчуждений (установка занимает 200 м² против 2–3 га для лагун). Суммарный предотвращённый ущерб оценён в 3,8 млн руб./год.

Заключение

Экспериментально установлены оптимальные параметры СКВО куриного помёта: температура 380 ^{0}C, давление 29,5 МПа, время выдержки 10 мин, при которых конверсия органики в газ достигает 48,7 %, а выход газа составляет 0,31 г/г сухого вещества. Показано, что лимитирующим фактором является образование стабильных гетероциклов (пиразинов, пирролидинонов) и углеродистого кокса, снижающих глубину конверсии. Разработана верифицированная CFD-модель процесса, позволяющая прогнозировать гидродинамику и теплообмен при масштабировании. Технико-экономический анализ подтвердил высокую эффективность технологии (NPV = 62,4 млн руб., IRR = 28,3 %, окупаемость 3,2 года). Экологическая оценка показала предотвращение выбросов 13 500 т CO_2-экв./год и полное исключение загрязнения водных объектов. Полученные результаты являются основой для создания промышленной установки переработки органических отходов животноводства в Республике Татарстан.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №22-19-00117-П.

Список литературы

1. Fedyaeva O.N., Morozov S.V., Vostrikov A.A. Supercritical water gasification of chicken manure continuously supplied into the reactor // The Journal of Supercritical Fluids. – 2023. – T. 200. – C. 105998.

2. Федяева О.Н., Востриков А.А. Переработка обводненных токсичных отходов свиноводства и птицеводства в суб-и сверхкритической воде (обзор) // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2022. – Т. 17. – № 2. – С. 3–23.

3. Гумеров Ф.М. Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность. – Казань : АН РТ, 2019. – 440 с.

4. Mazanov S.V., Aetov A.U., Zakharov A.S. Effect of Pressure on the Selectivity of Supercritical CO_2 Extraction During the Fractionation of a Fatty Acid Ethyl Ester Mixture: Numerical Simulation and Experiment // Energies. – 2026. – Vol. 19, No. 7. – P. 1634.

УДК 544.015.4

Федосеев Т.В., Богородский С.Э., Богдан Т.В., Богдан В.И.

Температурная диагностика фазовых режимов 1,4-диоксана при малых добавках воды и этанола

Федосеев Тимофей Владимирович[1] - инженер-исследователь; fedoseev.tv@phystech.edu
Богородский Сергей Эдуардович[1] - ведущий инженер;
Богдан Татьяна Вениаминовна[2] - кандидат химических наук;
Богдан Виктор Игнатьевич[1] - доктор химических наук, заведующий лабораторией гетерогенного катализа и процессов в сверхкритических средах;
[1] Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47;
[2] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, ГСП-1.

Предложен способ оперативной диагностики фазового состояния 1,4-диоксана в проточном канале по характеру температурного сигнала. Сопоставлены чистый растворитель и смеси с 5 об.% воды или этанола. Для чистого диоксана нагревание сопровождалось плавным изменением температуры, тогда как добавки вызывали развитые флуктуации. Расчёт по уравнению Пенга-Робинсона связывает их появление с повторным пересечением области парожидкостного перехода и формированием нестационарного двухфазного течения.
Ключевые слова: 1,4-диоксан, фазовый режим, температурные флуктуации, проточный канал, двухфазное течение

Temperature-based diagnostics of 1,4-dioxane phase regimes in the presence of small water and ethanol additives

Fedoseev T.V.[1], Bogorodsky S.E.[1], Bogdan T.V.[2], Bogdan V.I.[1]
[1] N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
[2] Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow, Russia

A temperature-signal criterion is proposed for rapid identification of the phase regime of 1,4-dioxane in a flow channel. Pure 1,4-dioxane was compared with mixtures containing 5 vol.% water or ethanol. The pure fluid showed a smooth temperature response, whereas both additives caused pronounced fluctuations. Peng-Robinson calculations associate the fluctuations with repeated crossing of the liquid-vapour transition region and the formation of an unsteady two-phase flow.
Key words: 1,4-dioxane, phase regime, temperature fluctuations, flow channel, two-phase flow

Введение

Работа проточных аппаратов в околокритической области определяется не только заданными температурой и давлением, но и тем, насколько устойчиво локальное состояние среды к небольшим возмущениям. Сильная зависимость свойств флюида от параметров состояния вблизи критической области является общей особенностью сверхкритических процессов [4]. Вблизи критических и псевдокритических параметров плотность, теплоёмкость и интенсивность теплообмена меняются особенно быстро, поэтому даже небольшое изменение состава может привести к смене характера течения. Для технологических систем это означает, что номинально близкие режимы способны реализовываться как однородный поток или как нестационарная двухфазная среда. Такая чувствительность делает актуальной простую диагностику фазового состояния непосредственно по данным, которые регистрируются в ходе эксперимента.

1,4-Диоксан удобен как модельный органический растворитель благодаря своим сравнительно низким критическим параметрам: критическая температура составляет 314.1 °C, а критическое давление - 5.21 МПа [1]. Для смесей 1,4-диоксан-вода имеются данные о термодинамических свойствах при повышенных давлениях [2], однако большинство таких измерений относится к стационарным условиям. В проточном канале к фазовому равновесию добавляются гидродинамические факторы: изменение расхода, неоднородность прогрева и перестройка теплообмена при появлении паровой фазы. Поэтому фазовое поведение смеси в потоке нельзя надёжно оценивать только по критическим параметрам компонентов.

Цель настоящей работы состояла в проверке гипотезы: можно ли по характеру локального температурного отклика отличить устойчивое однофазное состояние от нестационарного двухфазного режима. Для этого в единой схеме сопоставлены результаты для чистого 1,4-диоксана и для двух составов с малыми добавками воды и этанола, а экспериментальные температурно-барические кривые интерпретированы с использованием уравнения состояния Пенга-Робинсона [3].

Эксперимент и обработка данных

Эксперименты проводили на проточной установке высокого давления с нагреваемым U-образным каналом переменного сечения. Рабочую жидкость подавали шприцевым насосом. Диаметр узкого участка канала составлял 2.0 мм, расширенного - 9.2 мм. Температуру потока регистрировали погружной термопарой в расширенном участке на расстоянии 150 мм от входа

в нагреваемую зону; давление измеряли после реактора в холодной зоне. В каждом опыте одновременно записывали температуру нагревателя, локальную температуру среды и давление. Объёмный расход последовательно устанавливали равным 0.10; 0.25 и 0.50 мл/мин, что позволяло оценить сохранение или потерю устойчивости режима при изменении времени пребывания жидкости в нагреваемом канале.

Исследовали три рабочие среды: чистый 1,4-диоксан, смесь 95 об.% 1,4-диоксана и 5 об.% воды, а также смесь 95 об.% 1,4-диоксана и 5 об.% этанола-ректификата. Поскольку используемый этанол содержал около 5 об.% воды, в последнем образце присутствовало приблизительно 0.25 об.% воды. Поэтому этот опыт характеризует действие этанольной добавки в технически реалистичном составе, но не позволяет полностью разделить вклады этанола и следовой воды.

Псевдокритические параметры смесей оценивали по правилам смешения, а изменение плотности вдоль экспериментальной траектории рассчитывали по кубическому уравнению состояния Пенга-Робинсона [3, 5]. Для каждой зарегистрированной пары T(t), P(t) определяли соответствующий молярный объём и плотность. Такой расчёт использовали именно как средство интерпретации: полученная плотность является модельной реконструкцией по измеренным температуре и давлению, а не результатом прямого денситометрического измерения. Дополнительно строили расчётные изобары при давлении, репрезентативном для конкретного опыта, и сравнивали их с траекторией, восстановленной из экспериментальных данных.

Сопоставление фазовых режимов

Наиболее важное различие между чистым веществом и смесями проявилось в форме температурного сигнала. Для чистого 1,4-диоксана при нагревании температура потока возрастала в основном плавно. Изменение расхода в исследованном диапазоне само по себе не приводило к развитию продолжительных нерегулярных колебаний. В опыте при давлении около 5.12 МПа на температурной кривой наблюдался перегиб около 312.5 °C; эти значения близки к справочным критическим параметрам с учётом экспериментальной погрешности. В другом опыте при давлении около 6.30 МПа, то есть выше критического, рассчитанная плотность уменьшалась непрерывно. Таким образом, пересечение околокритической области чистым диоксаном не сопровождалось устойчивым двухфазным температурным шумом. Температурно-барические траектории чистого 1,4-диоксана при давлениях, близких к критическому и выше критического, приведены на рисунке 1, а соответствующие расчётные зависимости плотности - на рисунке 2.

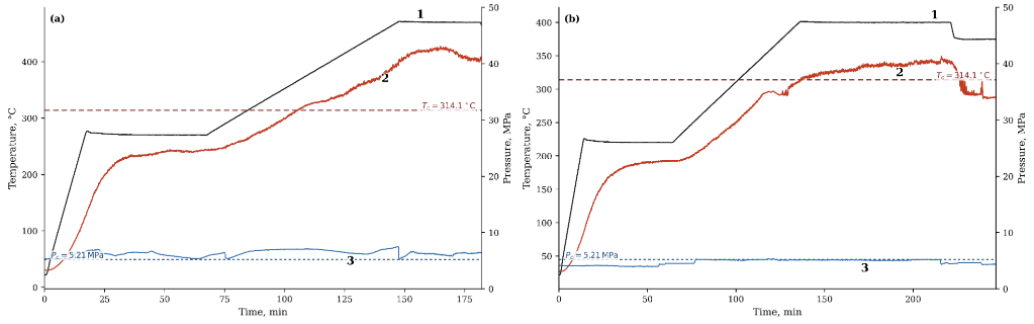


Рисунок 1. Температурные сигналы и давление для чистого 1,4-диоксана при давлениях, близком к критическому (а) и выше критического (б).

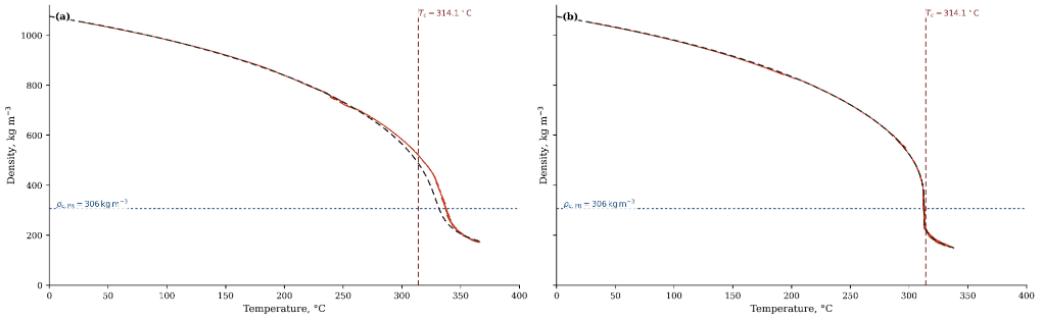


Рисунок 2. Расчётные зависимости плотности для чистого 1,4-диоксана при давлениях, близком к критическому (а) и выше критического (б).

Введение 5 об.% воды качественно изменило картину. Выраженные нерегулярные флуктуации температуры появлялись уже при первом из исследованных расходов и сохранялись после его изменения. Среднее давление опыта составляло около 4.91 МПа, что заметно ниже расчётного псевдокритического давления 6.24 МПа. При таком давлении расчётная изобара содержит разрыв между жидкостной и паровой ветвями; температура переключения корней уравнения состояния составляла около 289.3 °C. Именно в области этого перехода экспериментальная температурная траектория становилась нестационарной. Это согласуется с картиной многократного локального испарения и конденсации при движении среды через нагреваемый участок.

Для смеси с этанолом неустойчивость возникала позднее, чем для водной добавки, и наиболее

отчётливо проявлялась после изменения расхода. Репрезентативное давление составляло около 4.81 МПа при расчётном псевдокритическом давлении 5.26 МПа. По уравнению Пенга-Робинсона скачкообразное переключение между жидкостной и паровой ветвями происходило около 300.0 °C. После достижения этой области разброс расчётной плотности возрастал одновременно с развитием температурных флуктуаций. Следовательно, для обоих смешанных составов температурная нестационарность возникает как сигнал о переходе к парожидкостному течения. Температурно-барические зависимости для смесей 1,4-диоксан - вода и 1,4-диоксан - этанол приведены на рисунке 3.

Расчётные зависимости плотности для смесей 1,4-диоксан - вода и 1,4-диоксан - этанол приведены на рисунке 4. В обоих случаях область резкого изменения плотности совпадает с зоной появления температурных флуктуаций, что подтверждает связь нестационарности с переходом к парожидкостному течению

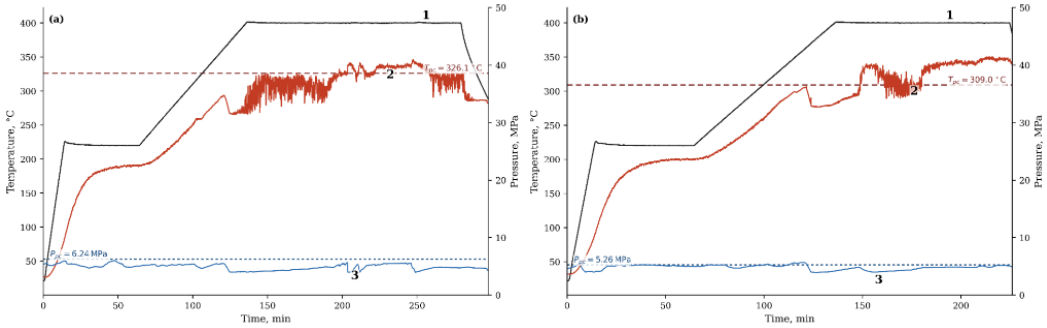


Рисунок 3. Температурные сигналы и давление для смесей 1,4-диоксан - вода (а) и 1,4-диоксан - этанол (б).

.

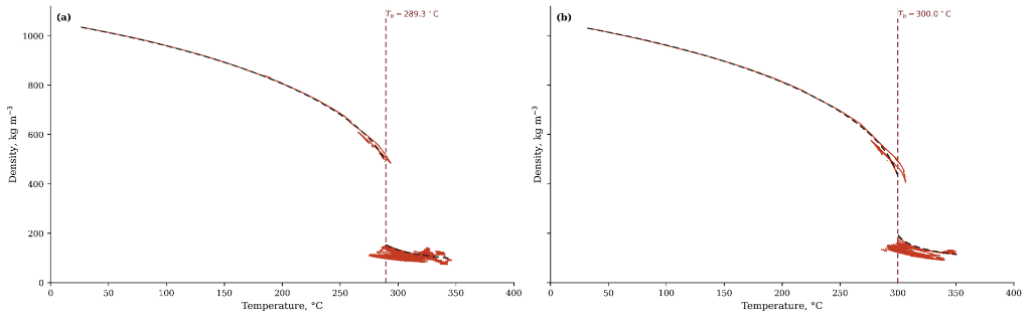


Рисунок 4. Расчётные зависимости плотности для смесей 1,4-диоксан - вода (а) и 1,4-диоксан - этанол (б).

Диагностический смысл температурного сигнала

Полученные данные позволяют сформулировать практический критерий индикации фазового поведения. Если при нагревании температура потока изменяется плавно, а реконструированная по экспериментальным данным кривая плотности остаётся непрерывной, режим следует рассматривать как однофазный в пределах чувствительности используемой установки. Перегиб температурной зависимости вблизи критической области для чистого диоксана сигнализирует о формировании течения однородного флюида.

Иная ситуация реализуется, когда температурный сигнал переходит к серии скачков, а расчётная траектория плотности многократно переключается между жидкостной и паровой ветвями. Такое сочетание признаков указывает на потерю устойчивости однофазного течения и формирование нестационарной двухфазной структуры. Физически сильный температурный отклик можно связать с чередованием участков различной плотности и теплоёмкости и с затратами теплоты на испарение и конденсацию. В канале переменного сечения эти температурные флуктуации становятся хорошо различимым интегральным признаком перестройки потока.

Важный практический результат состоит в высокой чувствительности такого признака к составу. Чистый 1,4-диоксан при использованном протоколе остаётся сравнительно устойчивым, тогда как небольшие количества воды или этанола переводят систему в режим с выраженной температурной нестационарностью. Для процессов, использующих околокритические или сверхкритические органические среды, это означает необходимость учитывать примеси уже на уровне нескольких объёмных процентов. С другой стороны, постоянно измеряемая температура потока может применяться как быстрый индикатор приближения к нежелательному двухфазному режиму и как вспомогательный критерий при выборе рабочих параметров.

Предлагаемая интерпретация имеет ограничения. Плотность в опытах не измерялась непосредственно, а восстанавливалась по уравнению состояния; визуализация фазовой структуры также не проводилась. Для этанольной смеси исходный спирт содержал небольшое количество воды. Поэтому температурные флуктуации следует рассматривать

как оперативный диагностический признак, подтверждаемый термодинамическим расчётом, но не как самостоятельное измерение состава фаз.

Заключение

Сопоставление чистого 1,4-диоксана и его смесей с малыми добавками показало, что форма температурной зависимости несёт информацию о фазовом режиме проточной системы. Для чистого растворителя в околокритической области сохраняется плавный температурный отклик и непрерывное изменение расчётной плотности. Добавление 5 об.% воды или этанола приводит к появлению развитых температурных флуктуаций; расчёт по уравнению Пенга-Робинсона локализует эти флуктуации в области парожидкостного перехода при температурах около 289.3 и 300.0 °C соответственно. Таким образом, сочетание временной температурной кривой и расчётной плотности может использоваться для экспресс-диагностики перехода от устойчивого однофазного течения к нестационарному двухфазному режиму. Полученный результат также показывает, что при выборе режимов проточных процессов в околокритической области необходимо учитывать даже небольшие изменения состава рабочей среды.

Финансовая поддержка. Исследование проведено без дополнительного финансирования.

Список литературы

1. Kobe K.A., Ravicz A.E., Vohra S.P. Critical properties and vapor pressures of some ethers and heterocyclic compounds // Industrial & Engineering Chemistry Chemical & Engineering Data Series. 1956. Vol. 1, No. 1. P. 50-56.

2. Matsuo S., Mizuguchi Y., Tanaka Y. et al. Volumetric properties of mixtures of 1,4-dioxane and water at high pressures // International Journal of Thermophysics. 1996. Vol. 17. P. 441-454.

3. Peng D.-Y., Robinson D.B. A new two-constant equation of state // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. 1976. Vol. 15, No. 1. P. 59-64.

4. Savage P.E. Organic chemical reactions in supercritical water // Chemical Reviews. 1999. Vol. 99. P. 603-621.

5. Tsai J.-C., Chen Y.-P. Application of the Peng-Robinson equation of state to fluid-phase equilibria // Fluid Phase Equilibria. 1998. Vol. 145. P. 193-215.

УДК 66.011:66.061

Артемьев А.И., Дроздова Е.А., Демкин К.М., Комарова Д.С.

Расчет и проектирование технологической схемы сверхкритической экстракции лаванды с использованием средств компьютерного инжиниринга

Артемьев Артем Ильич – к.т.н., старший преподаватель, старший научный сотрудник кафедры химического и фармацевтического инжиниринга;
artemev.a.i@muctr.ru
Дроздова Екатерина Алексеевна – аспирант кафедры химического и фармацевтического инжиниринга;
Демкин Кирилл Максимович – младший научный сотрудник, аспирант кафедры химического и фармацевтического инжиниринга;
Комарова Дарья Сергеевна – младший научный сотрудник, аспирант кафедры химического и фармацевтического инжиниринга;
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Работа посвящена расчету и проектированию технологической схемы сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) лаванды узколистной с использованием средств компьютерного инжиниринга. В качестве экстрагента применяли диоксид углерода; процесс проводили на установке высокого давления с экстрактором объемом 250 мл при расходе 1 кг/ч и продолжительности 60 мин. Для анализа гидродинамики и кинетики разработана трехмерная нестационарная CFD-модель в ANSYS Fluent, учитывающая пористую структуру слоя сырья (модель Эргуна), перенос масла (Species Transport) и кинетику первого порядка. Исследовано влияние расхода сверхкритического CO_2 (0,5; 0,7; 1 кг/ч) при давлении 200 бар и температуре 40 °C; получены поля скорости, давления, температуры и концентрации масла. В ChemCad построена динамическая модель технологической схемы, включающей теплообменники, насос высокого давления, экстрактор и сепаратор, что позволило рассчитать материальные и тепловые балансы, тепловые нагрузки и энергозатраты цикла. Показано, что совместное применение CFD- и ChemCad-моделей обеспечивает обоснованный выбор режимов СКФЭ и создает основу для масштабирования процесса экстракции лаванды.
Ключевые слова: *сверхкритическая флюидная экстракция, экстракт лаванды, моделирование технологической схемы.*

Calculation and design of a supercritical lavender extraction process flowsheet using computer-aided engineering tools

Artemiev A.I., Drozdova E.A., Demkin K.M., Komarova D.S.
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The work focuses on the calculation and design of a supercritical fluid extraction (SFE) process flow sheet for Lavandula angustifolia using computer-aided engineering tools. Carbon dioxide was used as the extractant; the process was carried out in a high-pressure unit with a 250 mL extractor at a flow rate of 1 kg/h for 60 min. To analyze hydrodynamics and kinetics, a three-dimensional unsteady CFD model was developed in ANSYS Fluent, taking into account the porous structure of the raw material bed (Ergun model), oil transfer (Species Transport), and first-order kinetics. The effect of supercritical CO_2 flow rate (0.5, 0.7, 1 kg/h) at 200 bar and 40 °C was studied; velocity, pressure, temperature, and oil concentration fields were obtained. A dynamic model of the process flow sheet including heat exchangers, a high-pressure pump, an extractor, and a separator was built in ChemCad, allowing material and heat balances, heat loads, and cycle energy consumption to be calculated. It is shown that the combined use of CFD and ChemCad models provides a reasoned choice of SFE modes and creates a basis for scaling up the lavender extraction process.
Key words: supercritical fluid extraction, lavender extract, process flow scheme modeling.

Введение

В современной парфюмерно-косметической и фармацевтической промышленности наблюдается устойчивая тенденция к переходу от традиционной экстракции органическими растворителями к сверхкритическим флюидным технологиям и к использованию натуральных ингредиентов высокого качества [1]. Лаванда узколистная (*Lavandula angustifolia*) занимает одну из ключевых позиций среди эфиромасличных культур благодаря широкому спектру биологической активности ее экстрактов, обусловленной наличием терпенов, сложных эфиров и полифенолов. Однако традиционные методы извлечения ценных компонентов, такие как паровая дистилляция и экстракция органическими растворителями, обладают рядом существенных недостатков. К ним относятся термическая деградация нестабильных соединений, неполное

извлечение целевых компонентов, а также наличие остаточных токсичных растворителей в конечном продукте [2].

Альтернативой, отвечающей принципам зеленой химии, является сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ), в частности, с использованием диоксида углерода. Благодаря низкой критической температуре (31,1 °C) и высокой проникающей способности, сверхкритический CO_2 позволяет эффективно извлекать термолабильные ароматические и биологически активные вещества, сохраняя их нативную структуру. Несмотря на очевидные преимущества, широкомасштабное внедрение СКФЭ сдерживается сложностью аппаратурного оформления и высокой чувствительностью процесса к технологическим параметрам (давлению, температуре, расходу растворителя и сорастворителя) [3].

В связи с этим особую актуальность приобретает задача предварительного расчета и оптимизации технологической схемы до этапа физического проектирования. Решение данной задачи невозможно без использования современных средств компьютерного инжиниринга и систем моделирования химико-технологических процессов, таких как *Aspen HYSYS*, *ChemCad* или других специализированных пакетов. Применение методов математического моделирования позволяет с высокой точностью прогнозировать поведение системы «сверхкритический флюид — растительное сырье», рассчитывать материальные и тепловые балансы, а также определять оптимальные геометрические размеры экстракторов и параметры работы вспомогательного оборудования. Наряду с этим, для детального анализа гидродинамики и кинетики процесса, а также для учета пространственного распределения полей скорости, давления и концентрации требуется применение методов вычислительной гидродинамики (CFD-моделирование) [4].

Методическая часть

В работе использовали лаванду узколистную, произрастающую в Ростовской области. В качестве экстрагента использовали диоксид углерода. Для проведения процесса СКФЭ используется специализируемая оборудование высокого давления. На рисунке 1 представлена технологическая схема, в которую входят насосы высокого давления, чиллер, экстрактор объемом 250 мл, сепаратор, оборудование для автоматического регулирования и запорная арматура.

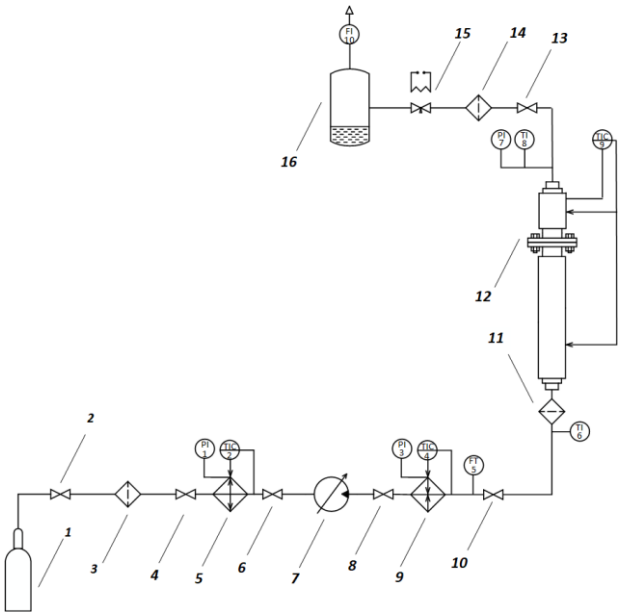


Рисунок 1. Технологическая схема установки для проведения процесса СКФЭ: 1 – баллон с диоксидом углерода;2,4,6,8,10,13 – запорные клапана; 3,11,14 – микронные фильтры; 5 – конденсатор; 7 – насос высокого давления, 9 – термостат; 12 – экстрактор высокого давления объемом 250 мл; 15 – вентиль тонкой регулировки; 16 – сепаратор; TIC2, TIC4, TIC9 – регуляторы температуры; FI10 – ротаметр; FT5 – массовый расходомер; PI1, PI3, PI7 – манометры; TI6, TI8 – термометр

Для автоматического регулирования работы установки предусмотрены регуляторы температуры (*TIC2, TIC4, TIC9*), манометры (*PI1, PI3, PI7*), массовый расходомер (*FT5*) и ротаметр (*FI10*). Запорная арматура обеспечивает управление потоками, а вентиль тонкой регулировки позволяет точно контролировать скорость подачи газа.

Экспериментальная часть

Для повышения эффективности экстракции сырье подвергалось предварительной подготовке. Лаванду узколистную измельчали до фракции 0,25–0,5 мм с помощью лабораторных сит. Навеска растительного сырья массой 25 г помещалась в герметичный реактор. После набора рабочего давления и нагрева диоксид углерода до заданных параметров через слой сырья непрерывно пропускался сверхкритический флюид при постоянном расходе 1 кг/ч. Продолжительность процесса составляла 60 мин, что обеспечивало оптимальный баланс между полнотой извлечения и производительностью установки. Сбор полученного экстракта осуществлялся в сепаратор. По завершении процесса подача диоксида углерода прекращалась, а давление в системе сбрасывалось постепенно до атмосферного, позволяя снизить риск повреждения оборудования и обеспечить безопасное выделение растворенных веществ из потока газа.

Расчетная часть

Для детального анализа гидродинамики и кинетики процесса сверхкритической флюидной

экстракции лаванды была разработана трёхмерная модель в пакете *ANSYS Fluent*. Проведённые расчёты позволяют получить распределение скорости, давления, температуры и концентрации масла в объёме экстрактора. На основе этих данных оценивается равномерность движения потока через слой сырья, выявляются зоны с пониженной скоростью и анализируется изменение содержания масла во времени. Полученная информация необходима для оценки эффективности массопереноса и анализа влияния геометрических параметров экстрактора.

Численная модель экстрактора включает три последовательные области: входную зону сверхкритического CO_2, слой пористого растительного сырья и зону выхода экстракта. Входная зона обеспечивает равномерную подачу экстрагента с заданным массовым расходом и температурой. Слой сырья моделируется как пористая среда с вязкостным и инерционным сопротивлениями, рассчитанными по модели Эргуна. Кинетика экстракции описывается источником массы масла в пористой зоне. Зона выхода отображает свободное пространство аппарата. Свойства сверхкритического CO_2 заданы для условий 200 бар и 40°C. На рисунке 2 представлено изменение массовой доли масла в экстракторе в зависимости от времени проведения процесса. Перенос масла из сырья описан в рамках модели Species Transport, а скорость перехода масла в поток определена через программный модуль на языке C с описанием кинетики первого порядка.

Моделирование позволяет проследить динамику экстракции в слое сырья и оценить полноту извлечения масла. Расчёты выполнены в нестационарной постановке. Исследовано влияние расхода сверхкритического диоксида углерода (0,5; 0,7; 1 кг/ч) при давлении 200 бар и температуре 40°C.

Полученные данные позволяют выбрать режим работы с максимальным выходом масла и обосновать рекомендации для масштабирования технологии экстракции лаванды узколистной методом сверхкритического флюида.

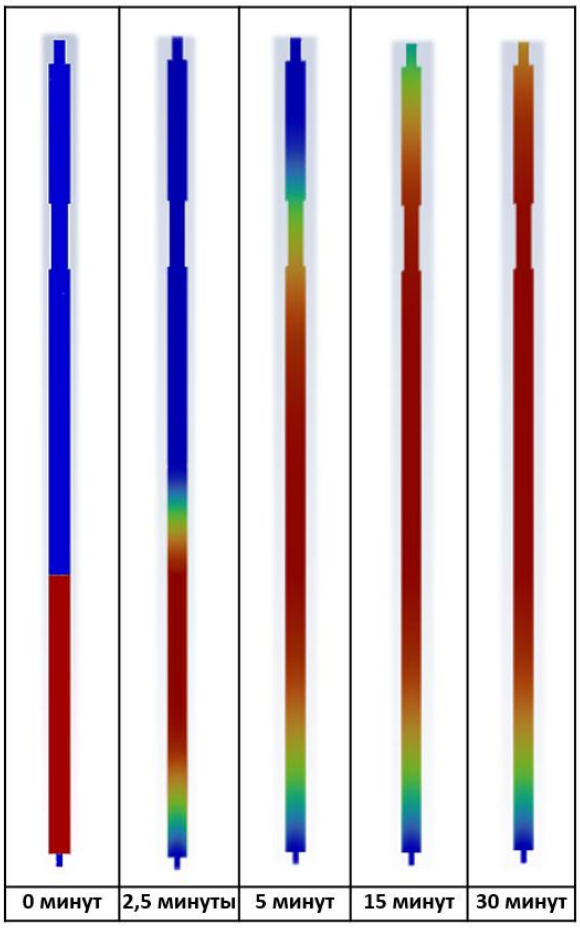


Рисунок 2. Модель на основе метода вычислительной гидродинамики в ANSYS Fluent: градиент изменения массовой доли масла в экстракторе.

Для проведения расчета и проектирования технологической схемы сверхкритической экстракции лаванды была разработана динамическая модель в пакете программ *ChemCad*, представленная на рисунке 3. Схема включает следующие ключевые аппараты: теплообменники Т-1 и Т-2, насос высокого давления Н-1, экстрактор Е-1 и сепаратор С-1.

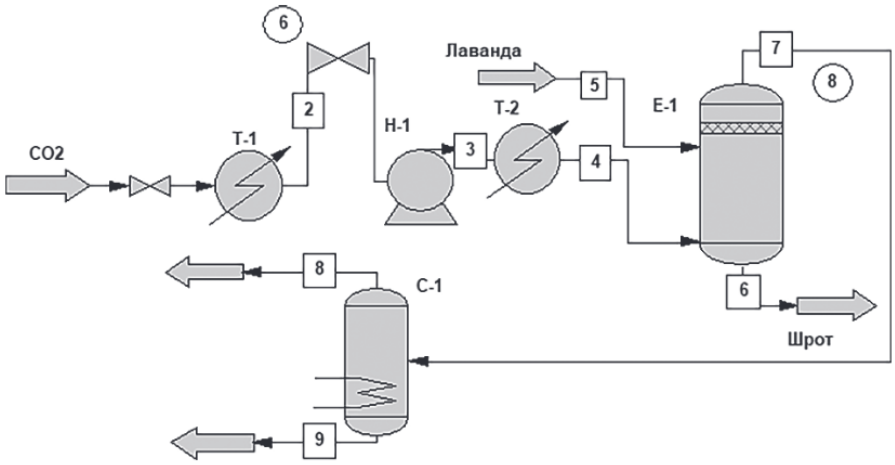


Рисунок 3. Модель технологической схемы установки процесса СКФЭ лаванды в пакете программ ChemCad

Моделирование технологической схемы позволяет рассчитать параметры материальные потоки процесса экстракции лаванды, определить оптимальные давление и температуру в экстракторе. Моделирование технологической схемы позволяет масштабировать процесс СКФЭ, при которых получен максимальный выход экстракта. Особое значение имеет анализ тепловых нагрузок. Моделирование теплообменника Т-1 необходимо для расчета количества отводимого от системы тепла перед насосом Н-1 и теплообменника Т-2 перевода диоксида углерода в сверхкритическое состояние. Это позволяет определить требуемую мощность нагревательного оборудования. На основании построенной модели экстрактора высокого давления объемом 250 мл рассчитывается необходимая мощность насоса и работа оборудования за один цикл процесса. Эти данные позволяют определить оптимальные режимы работы по давлению и расходу экстрагента, что критично при масштабировании технологии. Полученные расчетные значения энергозатрат за один цикл процесса могут быть использованы для подбора промышленного оборудования и оценки энергоэффективности установки при масштабировании технологии экстракции лаванды узколистной методом сверхкритического флюида.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-79-00088 https://rscf.ru/project/25-79-00088/.

Заключение

В работе предложен подход к расчету и проектированию технологической схемы сверхкритической флюидной экстракции лаванды узколистной, основанный на сочетании методов вычислительной гидродинамики и компьютерного моделирования химико-технологических процессов. Трехмерная нестационарная CFD-модель экстрактора, реализованная в *ANSYS Fluent*, учитывает пористую структуру слоя сырья, конвективно-диффузионный перенос масла и кинетику первого порядка. Динамическая модель в *ChemCad* позволяет определить материальные и тепловые балансы, тепловые нагрузки и энергозатраты цикла. Полученные результаты создают основу для обоснованного выбора режимов СКФЭ и масштабирования процесса.

Список литературы

1. Кафаров В. В., Дорохов И. Н., Жаворонков Н. М. Системный анализ процессов химической технологии: основы стратегии // РХТУ им. Д. И. Менделеева. Изд. 2-е, пер. и доп. М.: Издательство Юрайт, 2018. – 499 с.

2. Ягольник Е. А., Старков Н. М., Хапкина А. В. Фитохимический анализ качества сухого растительного сырья трёх ведущих фармацевтических компаний России // Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. – 2026. – №. 1. – С. 94-108.

3. Гумеров Ф. М. Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность. Монография. Серия «Бутлеровское наследие» // Казань: Издательство ООО «Инновационно издательский дом «Бутлеровское наследие», 2019. – 440 с.

4. Мешалкин В. П. Научные методы инжиниринга энергоресурсоэффективных интенсивных химико-технологических систем в условия цифровой экономики // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 2021. – Т. 64. – № 8. – С. 6–23.

УДК 544.122.3:543.544.19

Чуркин М.И., Базарнова Н.Г., Михалев С.С., Усмони А.Ш., Калинушкин М.В.

Сравнительный анализ действия со-растворителей на хиральное разделение производных пропионовой кислоты методом сверхкритической флюидной хроматографии

Чуркин Максим Игоревич – старший преподаватель, аспирант кафедры органической химии;
mad_max99@icloud.com
Базарнова Наталья Григорьевна – д.х.н., профессор кафедры органической химии;
Михалев Сергей Сергеевич – студент 1 курса магистратуры кафедры органической химии;
Усмони Абубакр Шахриёрзода – студент 4 курса кафедры органической химии;
Калинушкин Михаил Владиславович – студент 4 курса кафедры органической химии;
ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», Россия, г. Барнаул, пр. Красноармейский, д. 90, 656049.

В статье рассмотрено влияние со-растворителей различной природы на эффективность хирального разделения в условиях сверхкритической флюидной хроматографии производных пропионовой кислоты на примере ибупрофена, кетопрофена и напроксена. На основе экспериментальных данных составлены элюотропные ряды для субстанций ибупрофена и кетопрофена на различных хиральных сорбентах. Проведен анализ эффективности энантиоразделения рассматриваемых производных пропионовой кислоты при действии различных со-растворителей. Результаты открывают перспективны для дальнейшего изучения механизмов энантиоразделения в условиях сверхкритической флюидной хроматографии.
Ключевые слова: сверхкритическая флюидная хроматография, производные пропионовой кислоты, хиральность, элюотропные ряды

Comparative analysis of the co-solvents effect on the chiral separation of propionic acid derivatives by supercritical fluid chromatography

Churkin M.I., Bazarnova N.G., Mihalev S.S., Usmoni A.Sh., Kalinushkin M.V.
Altai State University, Barnaul, Russia

The article presents the influence of various co-solvents on the chiral separation efficiency for propionic acid derivatives (ibuprofen, ketoprofen, and naproxen) using supercritical fluid chromatography. Based on experimental data, eluotropic series for ibuprofen and ketoprofen substances on various chiral sorbents were compiled. The enantioseparation efficiency of the presented propionic acid derivatives was analyzed using various co-solvents. The results open up promising prospects for further study of enantioseparation mechanisms under supercritical fluid chromatography conditions.
Keywords: supercritical fluid chromatography, propionic acid derivatives, chirality, eluotropic series

Введение

Значительное количество фармацевтических субстанций производится и используется в создании фармацевтических препаратов в виде рацемических смесей. Как правило, один из энантиомеров проявляет терапевтический эффект, другой – является неактивным веществом или оказывает токсичное влияние на организм человека.

Широко известные нестероидные противовоспалительные препараты, производные пропионовой кислоты, ибупрофен, кетопрофен и напроксен также представляет собой смесь двух энантиомеров. Для всех рассматриваемых хиральных субстанций (S)-энантиомер обладает положительным терапевтическим эффектом, тогда как (R)-энантиомер практически не проявляет фармакологическую активность, например, в случае ибупрофена, а также может вызывать серьезные побочные эффекты, например, в случае кетопрофена или напроксена. Кроме того, (R)-ибупрофен увеличивает время, за которое происходит достижение фармакологического эффекта препаратом, (R)-кетопрофен более чем в 150 раз менее эффективен, (R)-напроксен гепатотоксичен и ототоксичен. Таким образом, создание препаратов только на основе (S)-энантиомеров является актуальной задачей.

Сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ) – наиболее эффективный метод разделения энантиомеров в современной мировой производственной практике. Его основные преимущества: возможность масштабирования, простота использования, экономичность и экологическая чистота. В научной литературе отсутствует описание полупрепаративных СФХ-процессов разделения многих рацемических фармсубстанций, поэтому требуется разработка высокоэффективных технологий разделения и анализа таких субстанций методом СФХ. Однако, для успешного создания технологий, необходимо исследование физико-химических основ процессов разделения смесей энантиомеров.

Одним из основных аспектов энантиоразделения рацемических смесей методом СФХ является выбор со-растворителя. Главной целью добавления со-растворителя является повышение полярности подвижной фазы, что увеличивает растворимость исследуемых веществ и может способствовать увеличению эффективности разделения. За счет особенностей СФХ, выбор со-растворителей весьма

ограничен. Добавление со-растворителя может кардинально изменить механизмы сорбции энантиомеров в условиях сверхкритического флюида. Природа со-растворителя может существенно повлиять на эффективность энантиоразделения за счет изменений взаимодействия между аналитом, сорбентом и подвижной фазой.

Методическая часть

Исследования рацемических смесей ибупрофена (АО «Органика», Россия), кетопрофена (АО «Органика», Россия) и напроксена (SynZeal, Китай) проводили на полупрепартивном сверхкритическом флюидном хроматографе Investigator (Waters, США). Для хроматографического анализа выбраны следующие неподвижные фазы: силикагелевые хиральные сорбенты на основе амилозы (ChiralPak IA и ChiralPak IG) и силикагелевый хиральный сорбент на основе целлюлозы (ChiralPak IC). В качестве основного компонента подвижной фазы применяли диоксид углерода (субкритическое/сверхкритическое состояние) (ГОСТ 8050-85) с добавлением определенного количества со-растворителя. В ходе исследования энантиоразделения изучали действия следующих со-растворителей: двух протонных – метанола и изопропанола, а также одного апротонного – ацетонитрила. Все со-растворители квалификации «ос.ч.» (Sigma-Aldrich, США).

В ходе хроматографических исследований варьировали параметры скорости потока (мл/мин) и содержания со-растворителя в подвижной фазе (%), поддерживая постоянными температуру 30 °C и давление 120 бар. Концентрация ибупрофена в соответствующим со-растворители – 2.0 мг/мл; кетопрофена – 2.0 мг/мл; напроксена – 0.5 мг/мл. Параметры входящего в насос диоксида углерода составляли +2°C и 60 бар. Объем вводимой пробы анализируемого вещества – 10 мкл. Детектирование проводили в диапазоне длин волн 190 – 400 нм, выбрав в качестве основной длины волны для ибупрофена: λ= 225 нм; для кетопрофена: λ= 255 нм; для напроксена: λ= 230 нм. Режим анализа – изократический.

Экспериментальная часть

Одним из основных показателей для изучения механизмов процессов разделения смесей энантиомеров является элюотропный ряд. Элюотропные ряды необходимы для того, что упорядочить растворители по их элюирующей силе или способности вымывать вещества с поверхности сорбента. Составление элюотропного ряда в условиях хиральной сверхкритической флюидной хроматографии отличается от классического подхода, применяемого в жидкостной хроматографии. Это связано с тем, что базовый элюент (диоксид углерода) зафиксирован. Поэтому элюотропный ряд будет выстроен для со-растворителей. В отличие от жидкостной хроматографии, где ряды ранжируются в основном по «полярности», в случае хиральной сверхкритической флюидной хроматографии ряды будут выстроены по способности со-растворителя конкурировать за водородные связи с хиральным селектором и менять конформацию полимера [1].

Ранее нами было исследовано энантиоразделение рассматриваемых производных пропионовой кислоты [2-4], на части результатов которых успешно сформированы элюотропные ряды со-растворителей для трех хиральных сорбентов в условиях СФХ (таблицы 1-3, 5-7), а также результаты скорости элюирования напроксена в присутствии со-растворителя метанола (таблица 9) и параметры энантиоразделения субстанций на различных сорбентах (таблицы 4, 8 и 10).

Таблица 1. Влияние со-растворителей на скорость элюирования энантиомеров ибупрофена на сорбенте ChiralPak IA в условиях сверхкритической флюидной хроматографии

Со-растворитель	t_{R1}, мин	t_{R2}, мин	k_1	k_2
Скорость потока – 4 мл/мин; Содержание со-растворителя – 8%				
MeOH	1.56±0.01	1.63±0.01	0.64±0.01	0.72±0.01
iPrOH	2.51±0.01	2.62±0.01	1.56±0.01	1.67±0.01
MeCN	11.32±0.01	11.94±0.01	9.99±0.01	10.59±0.01
Скорость потока – 5 мл/мин; Содержание со-растворителя – 6%				
MeOH	1.86±0.01	1.94±0.01	1.33±0.01	1.43±0.01
iPrOH	2.79±0.01	2.96±0.01	2.44±0.01	2.65±0.01
MeCN	12.49±0.01	13.18±0.01	13.69±0.01	14.51±0.01

Таблица 2. Влияние со-растворителей на скорость элюирования энантиомеров ибупрофена на сорбенте ChiralPak IC в условиях сверхкритической флюидной хроматографии

Со-растворитель	t_{R1}, мин	t_{R2}, мин	k_1	k_2
Скорость потока – 4 мл/мин; Содержание со-растворителя – 8%				
MeOH	1.47±0.01	–	0.52±0.01	–
iPrOH	1.82±0.01	–	0.86±0.01	–
MeCN	5.75±0.01	6.45±0.01	4.53±0.01	5.21±0.01
Скорость потока – 4 мл/мин; Содержание со-растворителя – 6%				
MeOH	1.68±0.01	–	0.71±0.01	–
iPrOH	2.32±0.01	–	1.32±0.01	–
MeCN	8.43±0.01	10.11±0.01	6.88±0.01	8.45±0.01

Таким образом, для хирального разделения ибупрофена на сорбенте ChiralPak IA определен следующий элюотропный ряд, сформированный по увеличению элюирующей силы со-растворителя в среде сверхкритического диоксида углерода: ацетонитрил (k_1 = 9.99) < изопропанол (k_1 = 1.56) < метанол (k_1 = 0.64).

В результате, для хирального разделения ибупрофена на сорбенте ChiralPak IC определен следующий элюотропный ряд, сформированный по увеличению элюирующей силы со-растворителя в среде сверхкритического диоксида углерода: ацетонитрил (k_1 = 4.53) < изопропанол (k_1 = 0.86) < метанол (k_1 = 0.52).

Для хирального разделения ибупрофена на сорбенте ChiralPak IG определен следующий элюотропный ряд, сформированный по увеличению элюирующей силы со-растворителя в среде сверхкритического диоксида углерода: ацетонитрил (k_1 = 13.82) < изопропанол (k_1 = 1.66) < метанол (k_1 = 0.73).

Таблица 3. Влияние со-растворителей на скорость элюирования энантиомеров ибупрофена на сорбенте ChiralPak IG в условиях сверхкритической флюидной хроматографии

Со-растворитель	t_{R1}, мин	t_{R2}, мин	k_1	k_2
Скорость потока – 4 мл/мин; Содержание со-растворителя – 8%				
MeOH	1.09±0.01	1.19±0.01	0.73±0.01	0.89±0.01
iPrOH	1.65±0.01	–	1.66±0.01	–
MeCN	9.93±0.01	12.48±0.01	13.82±0.01	17.63±0.01
Скорость потока – 5 мл/мин; Содержание со-растворителя – 8%				
MeOH	0.87±0.01	0.95±0.01	0.64±0.01	0.79±0.01
iPrOH	1.30±0.01	–	1.45±0.01	–
MeCN	7.34±0.01	9.31±0.01	12.35±0.01	15.93±0.01

Таблица 4. Сравнительная характеристика эффективности энантиоразделения рацемической смеси ибупрофена на различных хиральных сорбентах с применением рассматриваемых со-растворителей (скорость потока – 4 мл/мин; содержание со-растворителя – 8%)

Со-растворитель	R_S	α	A_{S1}	A_{S2}
CHIRALPAK IA				
MeOH	0.65±0.03	1.03±0.01	0.73±0.01	1.37±0.01
iPrOH	0.77±0.03	1.05±0.01	0.69±0.01	2.28±0.01
MeCN	0.96±0.03	1.05±0.01	1.81±0.01	3.94±0.01
CHIRALPAK IG				
MeOH	1.10±0.03	1.09±0.01	0.95±0.01	1.48±0.01
iPrOH	–	1.00	1.42±0.01	–
MeCN	2.63±0.03	1.26±0.01	2.50±0.01	4.72±0.01
CHIRALPAK IC				
MeOH	–	1.00	1.21±0.01	–
iPrOH	–	1.00	0.92±0.01	–
MeCN	3.53±0.03	1.20±0.01	1.89±0.01	2.80±0.01

В итоге, несмотря на то, что в данной системе метанол является наиболее сильным элюентом в случае всех трех сорбентов, он не обеспечивает эффективного разделения энантиомеров ибупрофена. Это связано с тем, что метанол конкурирует за водородные связи с молекулами энантиомеров в моменты взаимодействия с хиральными сорбентами, что снижает селективность энантиоразделения. Изопропанол обладает меньшей элюирующей силой и полярностью, чем метанол, однако также не достигается необходимое разделение энантиомеров. Наиболее оптимальным со-растворителем, применением которого возможно эффективное энантиоразделение ибупрофена, является ацетонитрил. Однако, ацетонитрил, обладая наименьшей элюирующей силой, способствует более долгому удерживания энантиомеров (большему времени анализа), что приводит к размыванию пиков. Для решения данных проблем необходимо применение динамических модификаторов, а также увеличение скорости потока и содержания ацетонитрила в подвижной фазе. Таким образом, наиболее оптимальным сочетанием для эффективного энантиоразделения ибупрофена методом СФХ является сорбент ChiralPak IC и со-растворитель ацетонитрил.

Таблица 5. Влияние со-растворителей на скорость элюирования энантиомеров кетопрофена на сорбенте ChiralPak IA в условиях сверхкритической флюидной хроматографии

Со-растворитель	t_{R1}, мин	t_{R2}, мин	k_1	k_2
Скорость потока – 4 мл/мин; Содержание со-растворителя – 8%				
MeOH	4.12±0.01	–	3.43±0.01	–
iPrOH	8.34±0.01	8.72±0.01	7.59±0.01	7.99±0.01
MeCN	56.53±0.02	61.41±0.02	53.88±0.02	58.62±0.02
Скорость потока – 5 мл/мин; Содержание со-растворителя – 10%				
MeOH	2.57±0.01	–	2.38±0.01	–
iPrOH	4.59±0.01	4.82±0.01	4.96±0.01	5.26±0.01
MeCN	21.18±0.01	23.04±0.01	26.15±0.01	28.54±0.01

Таким образом, для хирального разделения кетопрофена на сорбенте ChiralPak IA определен следующий элюотропный ряд, сформированный по увеличению элюирующей силы со-растворителя в среде сверхкритического диоксида углерода: ацетонитрил (k_1 = 53.88) < изопропанол (k_1 = 7.59) < метанол (k_1 = 3.43).

В результате, для хирального разделения кетопрофена на сорбенте ChiralPak IC определен следующий элюотропный ряд, сформированный по увеличению элюирующей силы со-растворителя в среде сверхкритического диоксида углерода: ацетонитрил (k_1 = 38.84) < изопропанол (k_1 = 6.71) < метанол (k_1 = 3.49).

Для хирального разделения кетопрофена на сорбенте ChiralPak IG определен следующий элюотропный ряд, сформированный по увеличению элюирующей силы со-растворителя в среде сверхкритического диоксида углерода: ацетонитрил (k_1 = 153.49) < изопропанол (k_1 = 13.73) < метанол (k_1 = 8.11).

Таблица 6. Влияние со-растворителей на скорость элюирования энантиомеров кетопрофена на сорбенте ChiralPak IC в условиях сверхкритической флюидной хроматографии

Со-растворитель	t_{R1}, мин	t_{R2}, мин	k_1	k_2
Скорость потока – 4 мл/мин; Содержание со-растворителя – 8%				
MeOH	4.40±0.01	4.72±0.01	3.49±0.01	3.82±0.01
iPrOH	7.56±0.01	8.32±0.01	6.71±0.01	7.49±0.01
MeCN	41.43±0.02	45.12±0.02	38.84±0.02	42.38±0.02
Скорость потока – 5 мл/мин; Содержание со-растворителя – 10%				
MeOH	2.68±0.01	2.84±0.01	2.35±0.01	2.55±0.01
iPrOH	3.98±0.01	4.34±0.01	3.91±0.01	4.36±0.01
MeCN	24.34±0.01	26.51±0.01	28.68±0.01	31.33±0.01

Таблица 7. Влияние со-растворителей на скорость элюирования энантиомеров кетопрофена на сорбенте ChiralPak IG в условиях сверхкритической флюидной хроматографии

Со-растворитель	t_{R1}, мин	t_{R2}, мин	k_1	k_2
Скорость потока – 4 мл/мин; Содержание со-растворителя – 8%				
MeOH	5.83±0.01	6.62±0.01	8.11±0.01	9.34±0.01
iPrOH	9.43±0.01	9.92±0.01	13.73±0.01	14.50±0.01
MeCN	103.51±0.03	162.02±0.03	153.49±0.03	240.82±0.03
Скорость потока – 5 мл/мин; Содержание со-растворителя – 10%				
MeOH	3.39±0.01	3.81±0.01	5.52±0.01	6.33±0.01
iPrOH	5.04±0.01	5.27±0.01	8.69±0.01	9.13±0.01
MeCN	37.68±0.01	58.22±0.01	66.29±0.01	102.96±0.01

Таблица 8. Сравнительная характеристика эффективности энантиоразделения рацемической смеси кетопрофена на различных хиральных сорбентах с применением рассматриваемых со-растворителей (скорость потока – 4 мл/мин; содержание со-растворителя – 8%)

Со-растворитель	R_S	α	A_{S1}	A_{S2}
CHIRALPAK IA				
MeOH	–	1.00	1.25±0.01	–
iPrOH	1.18±0.02	1.05±0.01	0.96±0.01	1.61±0.01
MeCN	1.70±0.03	1.09±0.01	2.55±0.01	2.35±0.01
CHIRALPAK IG				
MeOH	2.03±0.02	1.14±0.01	1.71±0.01	2.07±0.01
iPrOH	0.77±0.02	1.05±0.01	0.84±0.01	3.72±0.01
MeCN	3.40±0.03	1.56±0.01	3.95±0.01	3.50±0.01
CHIRALPAK IC				
MeOH	1.40±0.02	1.07±0.01	1.06±0.01	2.04±0.01
iPrOH	1.78±0.02	1.10±0.01	1.29±0.01	1.44±0.01
MeCN	1.66±0.03	1.09±0.01	2.15±0.01	3.08±0.01

В результате, элюотропные ряды для энантиоразделения кетопрофена методом СФХ на всех трех сорбентах аналогичны рядам, полученным для ибупрофена, что подтверждает схожесть исследуемых субстанций. Как и в случае хирального разделения ибупрофена, со-растворитель, применением которого достигается максимальное разрешение пиков энантиомеров кетопрофена, является ацетонитрил. Однако, в отличие от ибупрофена, удерживание энантиомеров и размытие пиков при использовании со-растворителя ацетонитрила чрезвычайно высокие, что может быть связано с более сложной структурой кетопрофена. Повышение скорости потока, содержания со-растворителя, а также применение динамических модификаторов будет недостаточно для эффективного энантиоразделения кетопрофена с использованием ацетонитрила в качестве со-растворителя. Несмотря на низкую селективность метанола с применением сорбентов ChiralPak IA и ChiralPak IC, данный со-растворитель проявил высокую эффективность хирального разделения кетопрофена в сочетании с сорбентом ChiralPak IG. Таким образом, наиболее оптимальным сочетанием для эффективного энантиоразделения кетопрофена методом СФХ является сорбент ChiralPak IG и со-растворитель метанол.

Таблица 9. Влияние метанола на скорость элюирования энантиомеров напроксена на различных хиральных сорбентах в условиях сверхкритической флюидной хроматографии

Сорбент	t_{R1}, мин	t_{R2}, мин	k_1	k_2
Скорость потока – 4 мл/мин; Содержание со-растворителя – 8%				
ChiralPak IA	4.60±0.01	5.16±0.01	3.74±0.01	4.32±0.01
ChiralPak IC	3.58±0.01	3.89±0.01	2.65±0.01	2.97±0.01
ChiralPak IG	5.38±0.01	7.39±0.01	7.54±0.01	10.73±0.01
Скорость потока – 5 мл/мин; Содержание со-растворителя – 10%				
ChiralPak IA	2.91±0.01	3.23±0.01	2.73±0.01	3.14±0.01
ChiralPak IC	2.28±0.01	2.46±0.01	1.85±0.01	2.08±0.01
ChiralPak IG	3.22±0.01	4.32±0.01	5.19±0.01	7.31±0.01

Таблица 10. Сравнительная характеристика эффективности энантиоразделения рацемической смеси напроксена на различных хиральных сорбентах с применением метанола

Сорбент	R_S	α	A_{S1}	A_{S2}
Скорость потока – 4 мл/мин; Содержание со-растворителя – 8%				
ChiralPak IA	3.03±0.02	1.12±0.01	1.21±0.01	1.29±0.01
ChiralPak IC	1.74±0.02	1.09±0.01	1.12±0.01	1.46±0.01
ChiralPak IG	5.90±0.02	1.37±0.01	1.20±0.01	1.21±0.01
Скорость потока – 5 мл/мин; Содержание со-растворителя – 10%				
ChiralPak IA	2.70±0.02	1.11±0.01	1.06±0.01	1.17±0.01
ChiralPak IC	1.45±0.02	1.08±0.01	0.91±0.01	1.67±0.01
ChiralPak IG	5.35±0.02	1.34±0.01	1.12±0.01	1.19±0.01

Таким образом, для хирального разделения напроксена с применением со-растворителя метанола скорость элюирования увеличивается в ряду: ChiralPak IG (k_1 = 7.54) < ChiralPak IA (k_1 = 3.74) < ChiralPak IC (k_1 = 2.65). Данный ряд объясняется различием в механизмах энантиоразделения напроксена между сорбентами в условиях СФХ. Наиболее эффективное хиральное разделение напроксена методом СФХ наблюдается при использовании сорбента ChiralPak IG и со-растворителя метанола.

В результате сравнения хирального разделения исследуемых производных пропионовой кислоты составлены последовательности скорости элюирования субстанций с применением со-растворителя метанола: ChiralPak IC и ChiralPak IG (первый энантиомер) – ибупрофен > напроксен > кетопрофен; ChiralPak IA и ChiralPak IG (второй энантиомер) – ибупрофен > кетопрофен > напроксен. Кроме того, составлены последовательности эффективности энантиоразделения с применением метанола в качестве со-растворителя: ChiralPak IC и ChiralPak IG – ибупрофен < кетопрофен < напроксен; ChiralPak IA – кетопрофен < ибупрофен < напроксен.

Заключение

На основании проведенных исследований составлены элюотропные ряды для субстанций ибупрофена и кетопрофена на различных хиральных сорбентах. Проведен анализ эффективности энантиоразделения производных пропионовой кислоты (ибупрофена, кетопрофена и напроксена) методом СФХ при действии различных со-растворителей. Составлены последовательности скорости элюирования и эффективности хирального разделения субстанций в зависимости от сорбента при использовании со-растворителя метанола.

Список литературы

1. Farooq M. Q., Miller L., Munoz L., Roy D. Introducing Hydrofluoroethers as Modifiers for Enantioseparation in Super/Subcritical Fluid Chromatography // Journal of Separation Science, 2025. Vol.48 (№9). e70267.
2. Churkin M.I., Bazarnova N.G. Development of a Semi-Preparative Method for Chiral Separation of Ibuprofen and Ketoprofen Racemic Mixtures by Supercritical Fluid Chromatography // Russian Journal of Physical Chemistry B, 2025. Vol.19 (№ 8). p. 1743–1746.
3. Усмони А.Ш., Чуркин М.И., Базарнова Н.Г., Сорокин И.А. Исследование хирального разделения ацетонитрильных растворов кетопрофена методом сверхкритической флюидной хроматографии // Сборник материалов X Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Химические проблемы современности». Донецк: ДонНУ, 2026. с. 344–347.
4. Калинушкин М.В., Чуркин М.И., Базарнова Н.Г. СФХ-анализ субстанции рацемизированного напроксена на силикагелевом сорбенте, модифицированном хиральным селектором на основе целлюлозы // Сборник материалов X Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Химические проблемы современности». Донецк: ДонНУ, 2026. с. 310–313.

УДК 54.056

Садовниченко М.И., Фалёв Д.И., Косяков Д.С.

Экстракционное извлечение торментовой и гидрокситорментовой кислот из чашелистиков морошки (*Rubus Chamaemorus*) в субкритических условиях

Садовниченко Максим Игоревич – студент 4 курса кафедры фундаментальной и прикладной химии ФГАОУВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»
Фалёв Данил Иванович – к.х.н., с.н.с. ЦКП НО «Арктика» САФУ им. М.В. Ломоносова
Косяков Дмитрий Сергеевич – к.х.н., профессор, директор ЦКП НО «Арктика» САФУ им. М.В. Ломоносова
В статье разработан новой способ экстракционного извлечения торментовой и гидрокситорментовой кислот из чашелистиков морошки (Rubus chamaemorus) в субкритических условиях. Оптимальными условиями экстракции аналитов является экстракция 66,8 % водным изопропанолом при температуре 200 °С и продолжительности экстракции 10 минут. Подход характеризуется высокой эффективностью и скоростью экстракции и может быть рекомендован для поиска новых растительных источников торментовой и гидрокситорментовой кислот, а также масштабирования для промышленного получения ценных биологически активных веществ.

Ключевые слова: экстракция, торментовая кислота, гидрокситорментовая кислота, чашелистики морошки, rubus chamaemorus, жидкостная экстракция под давлением, субкритические условия

Extraction of tormentic and hydroxytormentic acids from cloudberry (*Rubus Chamaemorus*) sepals under subcritical conditions

Sadovnichenko M.I., Falev D.I., Kosyakov D.S.
Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov
The article describes a newly developed method for the extraction of tormentic and hydroxytormentic acids from cloudberry (Rubus chamaemorus) sepals under subcritical conditions. The optimal extraction conditions involve the use of 66.8 % aqueous isopropanol at a temperature of 200 °C for a duration of 10 minutes. This approach is characterized by high extraction efficiency and speed. The developed method can be recommended for identifying new plant sources of tormentic and hydroxytormentic acids, as well as for scaling up the process for the industrial production of these valuable biologically active substances.
Key words: extraction, tormentic acid, hydroxytormentic acid, cloudberry sepals, Rubus chamaemorus, pressurized liquid extraction, subcritical conditions

Введение

Торментовая кислота (ТК) и 23-гидрокситорментовая кислота (ГТК) – это вторичные метаболиты растений, относящиеся к классу пентациклических тритерпеноидов, обладающие ценными биологически активными свойствами. В настоящее время работы, посвященные экстракции в субкритических условиях ТК и ГТК из растительного сырья носят фрагментный характер.

Методическая часть

В работе использовали в качестве растворителей метанол, этанол, изопропанол и ацетон. В качестве элюентов использовали сверхчистую воду типа I, ацетонитрил и муравьиную кислоту. Стандарты торментовой и 23-гидрокситорментовой кислот, были получены препаративно в предыдущей работе [1].

В качестве объекта исследования использовали чашелистики морошки (*Rubus chamaemorus*), которые были отобраны в Архангельской области в июле 2025 года. Экстракцию чашелистиков проводили с помощью метода жидкостной экстракции под давлением (ЖЭД) в субкритических условиях на экстракторе ASE 350 (Dionex, США) при постоянном давлении 100 атм.

Хроматографическое определение ТК и ГТК осуществляли с помощью жидкостного хроматографа Agilent 1220 (Agilent, США) со спектрофотометрическим детектором. Хроматографическое разделение проводили на колонке ZORBAX SB-C18 4,6×100 мм 3,5 мкм (Agilent, США). Подвижные фазы А и В представляли собой А – H_2O и В – ACN, оба с добавкой 0,1 % муравьиной кислоты. Градиентная программа подвижной фазы: 0 мин – 40 % В, 10 мин – 100 % В. Объем ввода составлял 10 мкл, скорость потока 1 мл/мин, температура 40°С. Время анализа составило 15 минут. Детектирование проводили при 210 нм.

Экспериментальная часть

Для оптимизации экстракции были выбраны экстракционные ячейки на 10 мл и 1 цикл экстракции на 10 мин. Увеличение продолжительности экстракции и увеличение объема ячейки не существенно повышает выход целевых компонентов растений.

Трехфакторный эксперимент (растворитель, растворитель с добавкой воды и температура экстракции) по оптимизации экстракции потребовал бы большое количество стадий экстракций, что трудоемко, поэтому на первом этапе определяли оптимальный экстрагент для экстракции. Варьировали метанол, этанол, изопропанол и ацетон при 100 С. Выбор основан на анализе литературных данных, так как алифатические спирты и ацетон

являются наиболее распространенными экстрагентами для выделения ТК и ГТК из растений.

Полученные результаты (Таблица 1), показывают, что в целом выходы аналитов схожие при экстракции различными растворителями. Однако, при экстракции изопропанолом, чистота экстракта несколько выше (0,08 и 0,2 % для ГТК и ТК соответсвенно) по сравнению с другими растворителями. Хроматограмма экстракта чашелистиков морошки, полученные методом ЖЭД изопропанолом, при 100 °С показаны на рисунке 1. Таким образом, при дальнейшей оптимизации экстракции (планируемый эксперимент) был использован изопропанол.

Далее, влияние температуры и концентрации изопропанола, а также их взаимодействия на извлечение ТК и ГТК оценивалось с использованием планируемого эксперимента (ПЭ). Схема эксперимента и результаты суммированы в таблице 2.

Таблица 1. Содержание аналитов в экстракте и растениях полученные методом ЖЭД различными растворителями (P=0,95; n=3).

Раствор итель	Выход экстракта, %	Содержание ГТК, мг/г экстракта	Содержание ТК, мг/г экстракта	Содержание ГТК, мг/г растения	Содержание ТК, мг/г растения
Метано л	36,9	4,33±0.33	10,4±0.9	1,59±0.12	3,83±0.34
Этанол	32,5	4.69±0.06	11,7±0,8	1,53±0,02	3,80±0,27
Изопро панол	18,7	8,09±0,17	20,8±1,0	1,51±0,03	3,89±0,20
Ацетон	24,2	6,13±018	15,8±1,3	1,48±0,04	3,81±0,32

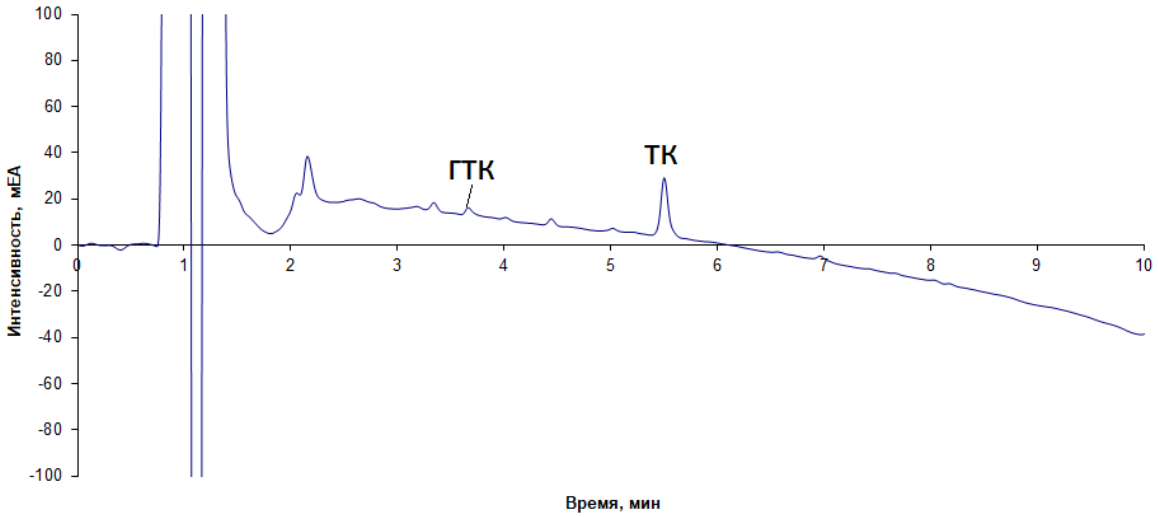


Рис. 1. ВЭЖХ-УФ (210 нм) хроматограмма экстракта чашелистиков морошки (1 мг/мл).

Таблица 2. Схема экстракции ТК и ГТК (n=3).

№	X1_код	X2_код	X1	X2	Y (ТК)	Y (ГТК)
1	-1	-1	40	0	2,76	-
2	-1	0	40	50	4,69	2,70
3	-1	1	40	100	3,10	0,79
4	0	-1	120	0	-	-
5	0	0	120	50	6,40	3,25
6	0	0	120	50	6,51	3,30
7	0	0	120	50	5,99	3,00
8	0	1	120	100	4,26	1,71
9	1	-1	200	0	-	-
10	1	0	200	50	7,05	3.69
11	1	1	200	100	5,73	2,26

Дисперсионный анализ (ANOVA) для квадратичной модели показал, что выход торментовой (1) и гидрокситорментовой кислот (2) в зависимости от температуры (X_1) и содержания изопропанола (X_2) описываются следующими квадратичными моделями:

$$Y=6,2139 + 0,3718\cdot X_1 - 1,6370\cdot X_2 - 0,0013\cdot X^2_1 - -3,4895\cdot X^2_2 - 1,3489\cdot X_1\cdot X_2 \quad (1)$$

$$Y = 3,21457+ 0,41016\cdot X_1 - 0,79292\cdot X_2 - 0,0511\cdot X^2_1 - -2,3876\cdot X^2_2 - 0,36819\cdot X_1\cdot X_2 \quad (2)$$

Модели очень хорошо описывают экспериментальные данные для ТК и ГТК, значение R^2 составляет 0,9400 и 0,9935 соответственно. Повторяемости экспериментов хорошие, чистая ошибка (Pure Error) минимальна и составляет 0,156 и 0,014 для ТК и ГТК соответственно. На основе полученных значений для аналитов были построены трёхмерные поверхности отклика (Рисунок 2) и зависимости выхода от переменных (Рисунок 3).

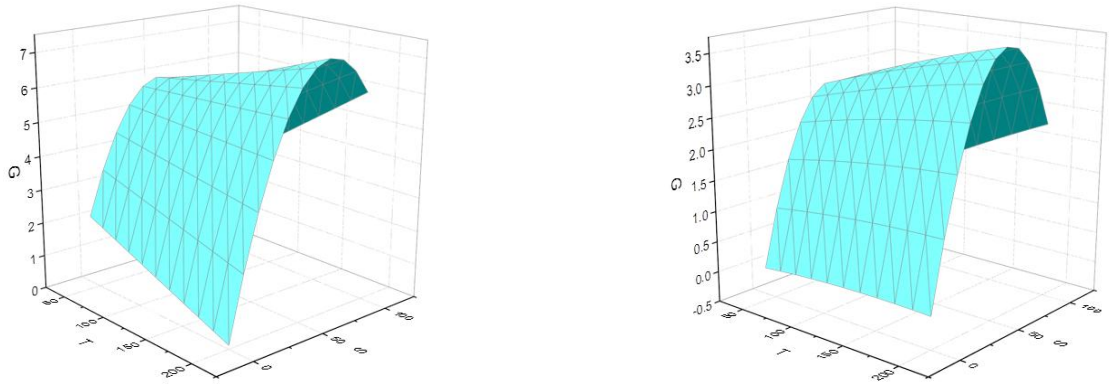


Рис. 2. Трехмерная поверхность отклика для выхода ТК(слева) и ГТК (справа).

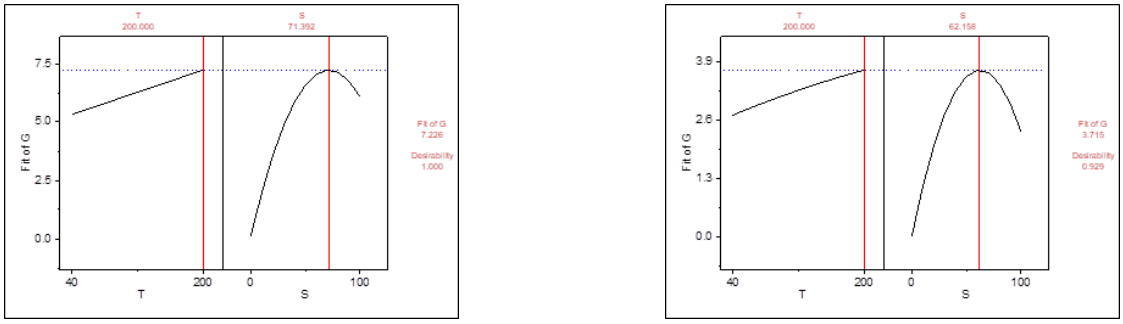


Рис. 3. Зависимость выхода ТК (слева) и ГТК (справа) от переменных с указанием оптимальных параметров

По результатам ПЭ, оптимальными условиями для извлечения ТК являются температура 200 °C и концентрация изопропанола 71,39 %. Оптимальными условиями для извлечения ГТК являются температура 200 °C и концентрация изопропанола 62,16 %. Таким образом, для максимального извлечения двух тритерпеноидных кислот выбрали среднее значение 66.8 % изопропанола, или смесь 1/3 воды и 2/3 изопропанола.

В качестве метода сравнения использована исчерпывающая экстракция по Сокслету. Чашелистики морошки (10 г) экстрагировали 150 мл метанолом в течение 8 часов (Таблица 3). Содержание ГТК и ТК составило 3,70±0,36 и 7,21±0,57 мг/г, тогда как методом ЖЭД (в оптимальных условиях) составило 3,76±0,12 и 6,95±0,33 мг/г. Содержание аналитов для обоих методов экстракции получились в рамках погрешности, однако разработанный способ ЖЭД в несколько раз экспресснее, по сравнению с экстракцией по Сокслету (10 минут против 8 ч).

Заключение

Разработан новой способ извлечения торментовой и гидрокситорментовой кислот из чашелистиков морошки (*Rubus chamaemorus*) методом жидкостной экстракцией под давлением в субкритических условиях. Согласно результатам планируемого эксперимента, оптимальными условиями экстракции аналитов является экстракция 66,8 % изопропанолом при температуре 200 °C при продолжительности экстракции 10 минут. Подход характеризуется высокой эффективностью и скоростью экстракции. Разработанный способ может быть рекомендован для поиска новых растительных источников ТК и ГТК, а также масштабирован для промышленного получения ценных биологически активных веществ.

Список литературы

1. Фалев Д.И., Воронов И.С., Фалёва А.В., Онучина А.А., Чулкин А.А. Ульяновский Н.В., Косяков Д.С. Определение пентациклических тритерпеноидов методом исчерпывающей двумерной жидкостной хроматографии – тандемной масс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. 2026. Т. 23, №2.

УДК 542.06:542.61:547.9

Будаев Н.А., Косяков Д.С., Фалёва А.В., Пиковской И.И., Онучина А.А., Ивахнов А.Д., Ульяновский Н.В.

Сверхкритическая флюидная экстракция биологически активных веществ из биомассы мха *Polytrichum Commune*

Будаев Николай Алдарович – аспирант, младший научный сотрудник, n.budaev@narfu.ru;
Косяков Дмитрий Сергеевич – кандидат химических наук, доцент, директор;
Фалёва Анна Викторовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
Пиковской Илья Иванович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, доцент;
Онучина Александра Александровна – аспирант, младший научный сотрудник,
Ивахнов Артем Дмитриевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
Ульяновский Николай Валерьевич – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник;
ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова», 163002, г. Архангельск, Набережная Северной Двины, 17.

В статье оптимизирован способ извлечения липофильных экстрактивных веществ из биомассы P. commune с использованием сверхкритической флюидной экстракции смесью диоксида углерода с ацетоном (9:1). Реализация планированного эксперимента с варьированием температуры, давления и продолжительности экстракции позволила установить оптимальные условия проведения процесса. Изучен компонентный состав получаемых экстрактов, основу которого составляют стильбеновый флавонон Коммунин А, дитерпеноиды и пентациклических тритерпеноидов, полиненасыщенные жирные кислоты и Феофитин А, обладающие высокой антиоксидантной и биологической активностью.

Ключевые слова: сверхкритическая флюидная экстракция, мох, Polytrichum commune, биологически активные вещества

Supercritical fluid extraction of bioactive compounds from *Polytrichum Commune* moss biomass

Budaev, N.A., Kosyakov, D.S., Faleva, A.V., Pikovskoi, I.I., Onuchina, A.A., Ivakhnov, A.D., Ulyanovskii, N.V.
M.V. Lomonosov Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia.

In this study, a method for extracting lipophilic secondary metabolites from P. commune biomass using supercritical fluid extraction with a mixture of carbon dioxide and acetone (9:1) is proposed. The implementation of an experimental design made it possible to establish optimal process conditions. According to a high-performance liquid chromatography – high-resolution mass spectrometry analysis, the main constituents of the obtained extracts were stilbene flavonone Communin A, diterpenoids and pentacyclic triterpenoids, polyunsaturated fatty acids and Pheophytin A, which possess high antioxidant and biological activity.

Keywords: supercritical fluid extraction, moss, Polytrichum commune, biologically active substances

Введение

Листостебельный мох *Polytrichum commune Hedw.* (*P. commune*) известен как один из самых крупных и распространенных мхов в бореальных широтах Северного полушария. *P. commune* применяется в традиционной медицине для лечения заболеваний желудочно-кишечного тракта, легких и респираторных инфекций [1]. Несмотря на распространенность растения, его химический состав до сих пор считается малоизученным. Наши последние исследования позволили обнаружить ранее неизвестные метаболиты мха – дигидрохалконы (олигомеры 3-гидроксифлоретина) и димер дигидрокоричного бибензила, получивший название Поликоммунин А [2,3].

Для переработки растительного сырья в существенно больших масштабах наиболее перспективным представляется метод сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) диоксидом углерода [4], отличающийся экологичностью, экспрессностью и обеспечивающий возможность извлечения лабильных биологически активных соединений в относительно мягких условиях. Применение СФЭ для получения экстрактов мхов может повысить эффективность извлечения целевых компонентов.

Цель настоящего исследования заключается в разработке и оптимизации подхода к извлечению биологически активных соединений из мха *P. commune* с использованием метода СФЭ, характеристике компонентного состава и антиоксидантной активности получаемых экстрактов.

Методическая часть

Сверхкритическую флюидную экстракцию диоксидом углерода проводили в проточном режиме с использованием экстракционной системы MV-10ASFE (Waters, США). Система включала плунжерные насосы для подачи диоксида углерода и сорастворителя, экстракционные сосуды из нержавеющей стали объемом 50 мл, термостат и коллектор для сбора экстрактов.

Навеска растительного сырья – 3,6 г. Сорастворитель – ацетон. Расходы жидкого CO_2 и ацетона составляли 1,8 и 0,2 мл/мин соответственно. Полученные экстракты упаривали на роторном испарителе RV-10 (IKA, Германия) до объема 3 мл и лиофилизировали на установке LGJ-20 (Vikumer,

Китай). Сухой экстракт взвешивали на аналитических весах и определяли выход в пересчете на массу абсолютно сухого растительного сырья.

Для нахождения оптимальных параметров СФЭ реализовывали планированный эксперимент с построением ротатабельного композиционного униформ – плана второго порядка [5].

Антиоксидантную активность определяли фотохемилюминесцентным методом с использованием специализированного анализатора Photochem (Analytik Jena AG, Германия) в соответствии с процедурой [6]. Общее содержание полифенолов определили фотометрически по методу Фолина-Чокальтеу [7] с незначительными модификациями. Абсорбцию полученных окрашенных продуктов определяли при длине волны 750 нм УФ-Вид спектрофотометре Specord 250 Plus (Analytik Jena AG, Германия) в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см.

Изучение компонентного состава полученных экстрактов проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) – масс-спектрометрии высокого разрешения (МСВР) с помощью системы Nexera (Shimadzu, Япония), соединенной с масс-спектрометром высокого разрешения на основе орбитальной ионной ловушки Q Exactive Plus (Thermo Scientific, США).

Экспериментальная часть

Выходы исчерпывающей экстракции растительного сырья неполярным (гексан) и умеренно полярным (ацетон) органическими растворителями в аппарате Сокслета составили 1,7 и 3,2% от исходного материала. Полученный ацетоновый экстракт содержал в три раза больше полифенольных соединений (в пересчете на галловую кислоту) и обладал в два раза большей антиоксидантной активностью по сравнению с гексановым.

Это обусловило применение нами в качестве экстрагента в СФЭ биомассы мха смеси CO_2 с ацетоном (9:1), которая использовалась во всех дальнейших экстракционных экспериментах. Выбор ацетона в качестве сорастворителя обусловлен также его доступностью в промышленных масштабах, дешевизной и низкой токсичностью [8].

Выполнено двадцать экстракций биомассы мха *P. commune*, шесть из которых находятся в центре экспериментального плана. Полученные значения выхода экстрактивных веществ (Y_1) варьировались в диапазоне от 0,78 % до 1,66 %. В результате проведения математической обработки экспериментальных данных и проверки полученных коэффициентов на значимость до возрастания критерия Фишера [9], получали регрессионное уравнение в сокращенном виде:

$$Y_1=1,17+0,11x+0,1y+0,11z+0,1xz-0,08y^2 \quad (1)$$

Проверка уравнения (1) с помощью критерия Фишера показала, что его рассчитанное значение составляло 2,24, что меньше табличного (4,62). Коэффициент множественной корреляции ($R_{y.x}$) 0,79. Средняя ошибка аппроксимации ($\bar{A}$) составила 9,72 %.

Таким образом, эмпирическое уравнение (1) можно считать адекватным. Аналогичным образом получены регрессионные уравнения для целевых параметров Y_2 (2) и Y_3 (3), статистические критерии для которых указаны в таблице 1.

$$Y_2=16,15+2,45y+1,4z+1,9xz \quad (2)$$

$$Y_3=133,3+5,35x+19,3y+5,2z-2,65xz+6,6yz-23,8x^2-12,3y^2-12,06z^2 \quad (3)$$

Таблица 1. Статистические критерии достоверности полученных зависимостей целевых параметров от давления и температуры СФЭ.

Целевой параметр	Макс. значение	Мин. значение	F	$F_{табл.}$	$R_{y.x}$	$\bar{A}$
Y_1, %	0,78	1,66	2,24	4,62	0,79	9,72
Y_2, мг/г*	7,41	28,46	3,95	4,5	0,52	22,38
Y_3, мг/г**	56,60	137,96	4,87	4,95	0,99	3,48

**- в эквиваленте галловой кислоты; ** - в эквиваленте Тролокса*

Получение достоверных регрессионных уравнений позволило построить поверхности отклика целевых параметров на изменение температуры и давления сверхкритического флюида (рис. 1), а также определить оптимальные значения данных параметров для получения экстракта (табл. 2).

Высокие продолжительность экстракции и давление положительно влияют на величину выхода экстрактивных веществ Y_1, в то время как увеличение температуры > 60 ºС не оказывает значительного эффекта (рис. 1А). Более того, при температурах > 67 ºС наблюдается снижение эффективности экстракции.

Несмотря на то, что давление влияет на извлечение полифенольных соединений аналогичным образом, как и на выход экстрактивных веществ, температурная зависимость содержания полифенолов в экстракте имеет иной вид. Величина параметра Y_2 монотонно увеличивается с ростом температуры во всем исследованном диапазоне ее значений независимо от давления сверхкритического флюида (рис. 1Б).

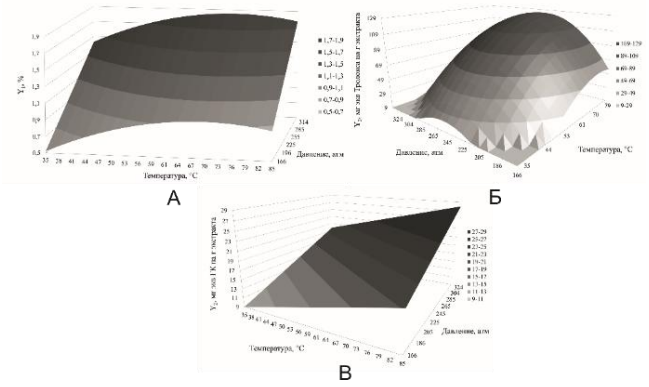


Рисунок 1 – Поверхности отклика функции Y_1 – Y_3 на изменение температуры и давления.

Наилучшие условия в этом случае достигаются при максимальных значениях температуры и давления. Такое различие в откликах параметров Y_1 и Y_2 объясняется присутствием в экстрактах значительного количества веществ, не относящихся ко классу полифенолов, для которых эффекты повышения растворимости и возрастания коэффициентов диффузии с ростом температуры не являются определяющими. Причиной наблюдаемого феномена может быть значительная вовлеченность полифенолов мха в образование ковалентных связей с полисахаридной матрицей, гидролитическому разрушению которых и высвобождению свободных фенолов способствуют повышенные температуры.

Зависимость Y_3 от температуры и давления носит выраженный экстремальный характер (рис. 1В). Максимальная величина Y_3 достигается при 254 атм и 74 ºС, при этом эффект температуры аналогичен полученному для выхода экстракта (рис. 1А). Такой результат можно объяснить частичной деградацией части антиоксидантных соединений или снижению их растворимости в сверхкритическом флюиде при повышенной температуре. Экстремальная зависимость Y_3 от давления, демонстрирующая высокое содержание антиоксидантов в диапазоне давлений от 200 до 300 атм, представляет наибольший интерес. Отрицательное влияние высоких давлений может быть связано с механическим уплотнением растительного материала и, как следствие, затруднением извлечения некоторых компонентов.

Для проверки построенных моделей проводили подтверждающий эксперимент, результаты которого указаны в табл. 2. Достигнутые при этом значения Y_1, Y_2, и Y_3 были близки к рассчитанным на основе полученных уравнений регрессии, что доказывает корректность построения математической модели и ее способность прогнозировать результаты эксперимента с выбранными параметрами СФЭ.

Таблица 2. Оптимальные условия проведения СФЭ для разных целевых параметров, рассчитанные и экспериментально полученные для них величины выхода экстрактивных веществ (Y_1), содержания полифенолов в экстракте (Y_2) и его антиоксидантной активности (Y_3)

Фактор	Целевой параметр		
	Y_1	Y_2	Y_3
Давление, атм	334	334	254
Температура, ºС	70	85	74
Продолжительность, мин	85	85	67
Расчетное значение	1,85 %	28,1 мг/г*	143 мг/г**
Экспериментальное значение	1,56 %	24,9 мг/г*	136 мг/г**
Стандартная ошибка, %	15,7 %	11,6 мг/г*	6,3 мг/г**

**- в эквиваленте галловой кислоты; ** - в эквиваленте Тролокса*

Для детальной характеризации химического состава полученного экстракта использовали метод ВЭЖХ-МСВР. Дополнительно использовали спектрофотометрическое детектирование в УФ-области. Полученная хроматограмма экстракта, выделенного в оптимальных условиях СФЭ для достижения максимального выхода, представлена на рис. 2.

Два доминирующих пика (8,9), соответствуют важнейшим полифенольным вторичным метаболитам *P. commune* – коммунину А и его изомеру с идентичным тандемным масс-спектром (вероятно, следствие *цис-транс* изомерии), обладающим высокой антиоксидантной и биологической активностью [10]. Очевидно, именно эти соединения отвечают за высокие показатели содержания полифенолов и, в значительной степени, антиоксидантной активности. Остальные важнейшие идентифицированные вторичные метаболиты мха представлены целым набором дитерпеноидов (1,7) (в том числе смоляными кислотами, преимущественно абиетиновой), пентациклическими тритерпеноидами (11,15) (олеаноловой кислотой и производным бетулина) с высокой биологической активностью, известным противоопухолевым и противовоспалительным действием, стероидами (16,17) (производные ситостерина и стигмастанона), а также исключительно ценными полиненасыщенными жирными кислотами (12,14) (линоленовая, эйкозапентаеновая).

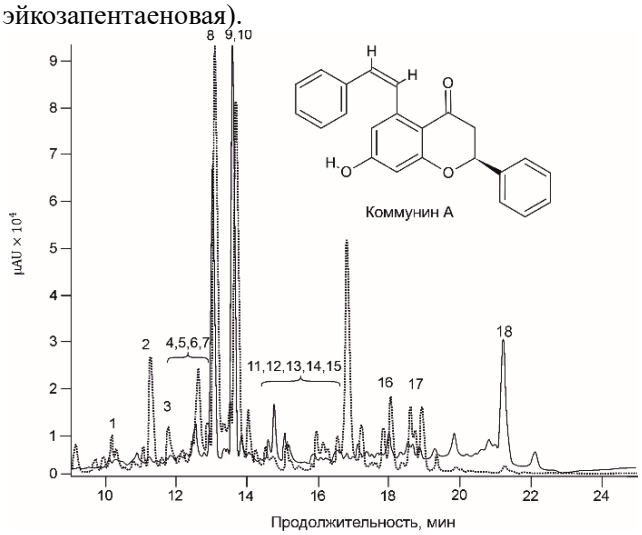


Рисунок 2 – ВЭЖХ-УФ (сплошная линия), λ = 280 нм) и ВЭЖХ-МС (пунктир) хроматограммы СФЭ экстракта мха *P. commune*.

В заметных количествах присутствуют также важные для адаптации к абиотическому стрессу диглицериды [11], а также производное хлорофилла феофитин А (18).

Заключение

СФЭ CO_2 с добавкой 10 % ацетона в качестве сорастворителя позволяет эффективно извлекать комплекс липофильных вторичных метаболитов из биомассы листостебельного мха *Polytrichum commune*. Получаемые экстракты отличаются значительным содержанием полифенольных соединений (до 25-30 мг/г в эквиваленте галловой кислоты) и высокой антиоксидантной активностью (до 140 мг/г в эквиваленте Тролокса). Наибольший выход экстракта (1,5-2 % от массы растительного сырья), достигается при 70°C, ~330 атм и 85 мин. Достижение максимального содержания полифенольных соединений и значения антиоксидантной активности требует повышения температуры экстракции и существенного снижения давления (до 250 атм).

Финансовая поддержка

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-01358 (https://rscf.ru/project/25-23-01358/).

Список литературы

1. Guo Z. Rare benzonaphthoxanthenones from Chinese folk herbal medicine Polytrichum commune and their anti-neuroinflammatory activities in vitro // Bioorganic chemistry. – 2020. – Т. 102. – С. 104087.

2. Faleva A. V. New oligomeric dihydrochalcones in the moss Polytrichum commune: Identification, isolation, and antioxidant activity //Metabolites. – 2022. – Т. 12. – №. 10. – С. 974.

3. Faleva A. V. Polycommunin A, a dihydrocinnamoyl bibenzyl isolated from the moss Polýtrichum commúne, and its antioxidant activity // Natural Product Research. – 2025. – Т. 39. – №. 20. – С. 5978-5984.

4. Vidwathpriya K. Supercritical fluid for extraction and isolation of natural compounds // Drug Discovery and Design Using Natural Products. – Cham: Springer Nature Switzerland, 2023. – С. 177-208.

5. Mason R. L. Statistical design and analysis of experiments: with applications to engineering and science. – 2003.

6. Pegg R. B. et al. PHOTOCHEM® for determination of antioxidant capacity of plant extracts. – 2007.

7. Singleton V. L. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents // American journal of Enology and Viticulture. – 1965. – Т. 16. – №. 3. – С. 144-158.

8. Nardella F. Native lignin extraction from soft-and hardwood by green and benign sub/supercritical fluid extraction methodologies // RSC advances. – 2023. – Т. 13. – №. 32. – С. 21945-21953.

9. Souza C. R. F. Optimization of the extraction of flavonoids compounds from herbal material using experimental design and multi-response analysis //Latin American Journal of Pharmacy. – 2007. – Т. 26. – №. 5. – С. 682.

10. Falev D. I. et al. Supercritical Fluid Chromatography—Tandem Mass Spectrometry for Rapid Quantification of Pentacyclic Triterpenoids in Plant Extracts //Pharmaceuticals. – 2022. – Т. 15. – №. 5. – С. 629.

11. Kue Foka I. C. et al. The emerging roles of diacylglycerol kinase (DGK) in plant stress tolerance, growth, and development //Agronomy. – 2020. – Т. 10. – №. 9. – С. 1375.

УДК 544.774.2

Бондаренко А.К., Цыганков П.Ю.

Формирование иерархически пористых аэрогелей на основе карбоксиметилцеллюлозы с использованием сверхкритической сушки

Бондаренко Артём Кириллович – инженер, аспирант кафедры химического и фармацевтического инжиниринга; bondarenko.a.k@muctr.ru
Цыганков Павел Юрьевич – к.т.н., доцент кафедры химического и фармацевтического инжиниринга; tsygankov.p.i@muctr.ru
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.
Работа посвящена получению иерархически пористых аэрогелей на основе карбоксиметилцеллюлозы с использованием эмульсии масло-в-воде, ионной сшивки и сверхкритической сушки в CO_2. Изучено влияние концентрации КМЦ, соотношения фаз и скорости гомогенизации на структуру материалов. Удельная площадь поверхности составила 31–67 м²/г, объём мезопор - 0,14–0,32 см³/г, диаметр мезопор - 3–19 нм. Макропористая структура представлена каналами, сформированными при фазовом разделении, с порами в стенках, образованными каплями эмульсии.
Ключевые слова: сверхкритическая сушка, аэрогель, иерархическая пористость, биополимер.

Formation of hierarchically porous carboxymethylcellulose-based aerogels using supercritical drying

Bondarenko A.K.., Tsygankov P.Y.
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation
This work focuses on the preparation of hierarchically porous carboxymethyl cellulose-based aerogels using an oil-in-water emulsion, ionic cross-linking, and supercritical CO_2 drying. The effects of CMC concentration, phase ratio, and homogenization speed on the material structure were investigated. The specific surface area ranged from 31 to 67 m²/g, while the mesopore volume and diameter were 0,14–0,32 cm³/g and 3–19 nm, respectively. The macroporous structure consists of channels formed via phase separation, with pores in the channel walls resulting from emulsion templating.
Key words: supercritical drying, aerogel, hierarchically porosity, biopolymer.

Введение

Разработка технологий получения структур с иерархической пористостью является важной задачей современной науки о материалах, в том числе для тканевой инженерии и регенеративной медицины. Макропоры обеспечивают миграцию, пролиферацию клеток и васкуляризацию, тогда как микро- и мезопоры способствуют адгезии клеток и транспорту веществ. Поэтому контроль пористой структуры на разных масштабных уровнях определяет функциональность материала [1,2].

Для формирования иерархической пористости используют мягкие, твёрдые шаблоны и бесшаблонные методы [3]. Использование эмульсий относится к мягким шаблонным подходам: дисперсная фаза образует капли, которые после стабилизации структуры и удаления становятся макропорами [4,5]. Размер и распределение пор определяются составом эмульсии и условиями эмульгирования [4-6]. Повышение скорости гомогенизации, как правило, уменьшает размер капель, а значит, и формируемых макропор; кроме того, на результат влияют концентрация полимера, соотношение фаз, ПАВ и параметры гомогенизации [6,7].

Последующие гелеобразование, замена растворителя и сушка определяют конечную структуру. Сверхкритическая сушка CO_2 позволяет минимизировать капиллярные напряжения и сохранить мезо- и микропористую структуру, в отличие от традиционной сушки, сопровождающейся усадкой и деформацией [8]. Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) перспективна как биосовместимый и водорастворимый полимер, способный образовывать устойчивые гели и аэрогели с регулируемой пористостью [9,10].

В настоящей работе исследуется влияние концентрации КМЦ, соотношения масляной и водной фаз и скорости роторно-статорной гомогенизации на мезо- и макропористую структуру аэрогелей, полученных с использованием эмульсий в качестве шаблонов, ионной сшивкой Ca^{2+} и последующей сверхкритической сушки в CO_2.

Материалы и методы

Для получения аэрогелей получали водные растворы КМЦ с концентрацией 0,5 или 1 масс. %; растворение проводили 24 ч при 60 °C. В растительном масле растворяли Tween-80 в концентрации 5 масс. %. Масляную фазу вводили в раствор КМЦ и гомогенизировали на IKA T 25 digital ULTRA-TURRAX в течение 5 мин при 5000 или 10000 об/мин. Полученную эмульсию капельно вводили в 2 масс. % раствор $CaCl_2$ в смеси этанол:вода 1:1 и выдерживали 48 ч. Ионная сшивка происходила за счёт взаимодействия карбоксильных групп КМЦ с

Ca^{2+}, а этанол снижал растворимость полимера и способствовал контролируемому гелеобразованию.

После сшивки проводили ступенчатую замену растворителя 50% → 75% → 100% с интервалом не менее 4 ч и многократную отмывку масла изопропиловым спиртом. Сверхкритическую сушку выполняли в аппарате высокого давления объёмом 2 л при 40 °C и 120 бар, расходе CO_2 1000 г/ч в течение 8 ч; затем давление снижали со скоростью 5 бар/мин. Схема установки представлена на рисунке 1.

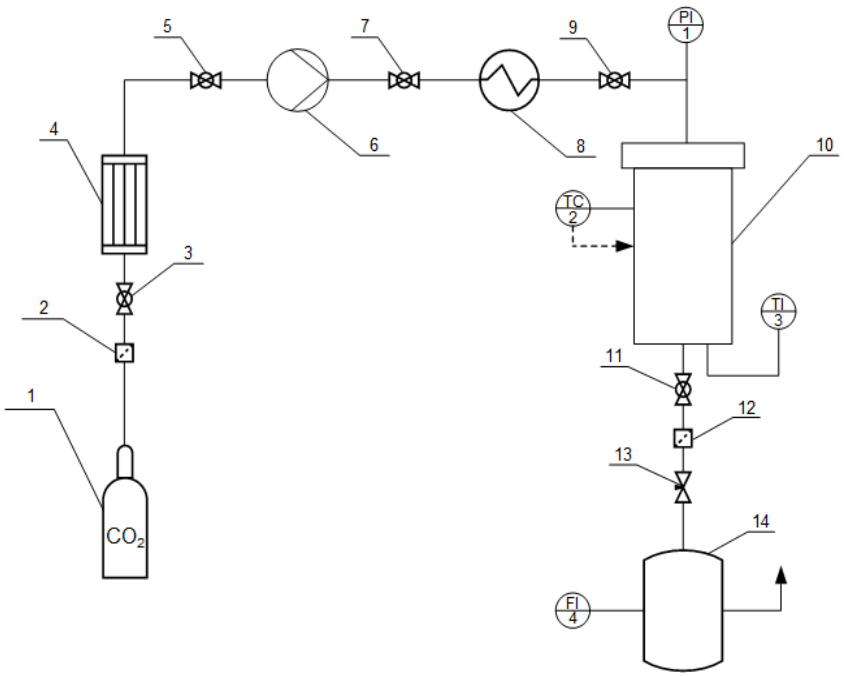


Рис 1. Схема установки для сверхкритической сушки. 1 – баллон с диоксидом углерода; 2, 12 – микронные фильтры; 3, 5, 7, 9,11 – шаровые вентили; 4 – конденсатор; 6 – насос; 8 – теплообменник; 10 – аппарат высокого давления объёмом 2 л; 13 – игольчатый вентиль; 14 – сепаратор.

Мезопористую структуру исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на NOVA 2200E после дегазации при 40 °C в течение 12 ч. Удельную поверхность определяли методом БЭТ, характеристики мезопор – методом БДХ. Макропористую структуру исследовали компьютерной микротомографией SkyScan-1172 и сканирующей электронной микроскопией Hitachi flexSEM 1000 HT.

Результаты и их обсуждение

Увеличение скорости гомогенизации с 5000 до 10000 об/мин приводило к уменьшению среднего размера капель дисперсной фазы. Поскольку капли являются шаблонами макропор, этот эффект непосредственно отражался на морфологии аэрогелей. В таблице 1 приведены характеристики мезопористой структуры аэрогелей в зависимости от параметров получения.

Таблица 1. Структурные характеристики аэрогелей на основе КМЦ

№	КМЦ, %	Масло:вода	об/мин	БЭТ, м²/г	$V_{мезо}$, см³/г	$d_{мезо}$, нм
1	0,5	1:2	5000	42	0,17	16
2	0,5	1:4	5000	56	0,15	5
3	1	1:2	5000	46	0,24	19
4	1	1:4	5000	67	0,32	4
5	0,5	1:2	10000	31	0,14	19
6	0,5	1:4	10000	44	0,18	3
7	1	1:2	10000	46	0,20	4
8	1	1:4	10000	59	0,28	4

Все полученные аэрогели обладали мезопорами. При концентрации КМЦ 1 масс. % объём мезопор составлял 0,14–0,32 см³/г и в большинстве случаев был выше, чем при 0,5 масс. %, что указывает на формирование более устойчивой и развитой полимерной сетки. Во всём диапазоне условий удельная поверхность составила 31-67 м²/г, а диаметр мезопор – 3-19 нм.

СЭМ показала развитую макропористую структуру в виде каналов, в стенках которых есть более мелкие поры, что подтверждает иерархическую структуру материала. Для образца №4 (1 масс. % КМЦ, 1:4, 5000 об/мин) характерна более рыхлая структура с крупными порами, тогда как образец №8 при 10000 об/мин отличался более плотной и однородной структурой с меньшими порами. Для

образцов №1 и №5 (0,5 масс. % КМЦ, 1:2) наблюдалось разрушение внутренней структуры.

Формирование макропористой структуры, предположительно, связано с инверсией фаз (NIPS). При попадании капли геля в водно-этанольный раствор $CaCl_2$ формируется система КМЦ–вода–этанол, где вода является растворителем полимера, а этанол – антирастворителем. Снижение растворимости КМЦ вызывает её восстановление и образование поверхностной оболочки, после чего взаимная диффузия воды и этанола приводит к разделению на полимер-насыщенную и полимер-ненасыщенную фазы. Вероятным механизмом формирования сетки является спинодальное разложение, при котором малые флуктуации состава быстро усиливаются и образуют взаимопроникающую двухфазную структуру.

Каналообразная морфология связана с различием вязкости взаимодействующих фаз. Более быстрый приток менее вязкого этанола по сравнению с удалением растворителя способствует его проникновению вглубь частицы; возникающие взаимопроникающие потоки могут быть обусловлены гидродинамической неустойчивостью Саффмана–Тейлора.

Результаты микро-КТ для образцов №3 и №7 подтверждают иерархическую структуру: крупные каналы содержат более мелкие макропоры в стенках (Рис. 3.). При увеличении скорости гомогенизации до 10000 об/мин размер этих пор уменьшается. Таким образом, уменьшение размера капель эмульсии позволяет целенаправленно формировать более мелкие и однородно распределённые элементы макропористой структуры.

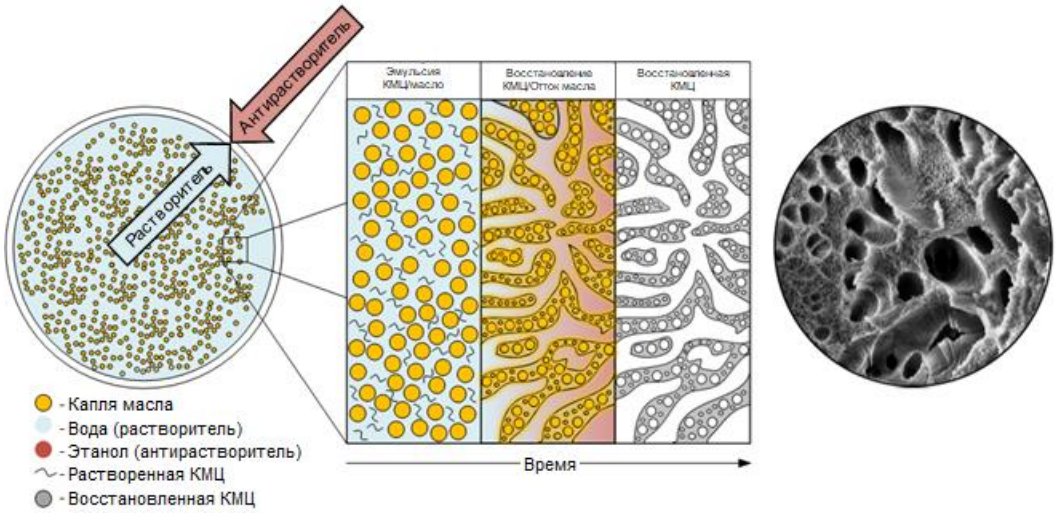
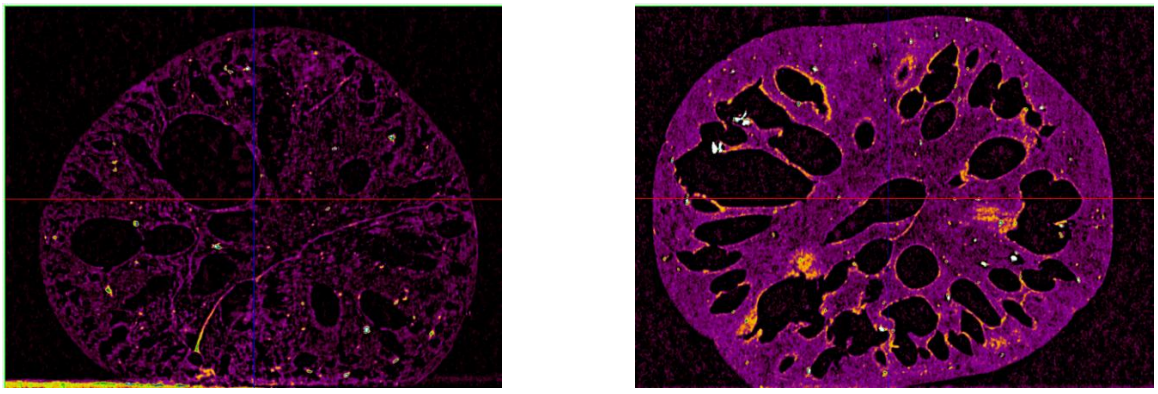


Рис. 2. Схематичное представление процесса образования макропористой структуры.



(а) (б)

Рис. 3. Результаты микро-КТ в разных плоскостях для аэрогеля на основе КМЦ: (а) – №3 (1 масс. %, 1:2 (Масло:Вода), 5000 об/мин) (б) – №7 (1 масс. %, 1:2 (Масло:Вода), 10000 об/мин)

Заключение

Разработан способ получения иерархически пористых аэрогелей на основе КМЦ с использованием эмульсионного шаблонирования, ионной сшивки Ca^{2+} и сверхкритической сушки CO_2. Полученные материалы сочетали мезопористость и развитую макропористую морфологию; удельная площадь поверхности составила 31-67 м²/г, удельный объём мезопор - 0,13-0,32 см³/г, диаметр мезопор – 3-19 нм. Увеличение скорости гомогенизации уменьшало размер капель эмульсии и, как следствие, макропор, повышая однородность структуры. Формирование крупных каналов может быть описано механизмом инверсии фаз (NIPS): спинодальным разложением и гидродинамической неустойчивостью Саффмана–Тейлора. Полученные аэрогели представляют интерес как пористые матриксы для дальнейших исследований в тканевой инженерии.

Благодарность и финансирование

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

Список литературы

1. Mukasheva F., Adilova L., Dyussenbinov A., Yernaimanova B., Abilev M., Akilbekova D. Optimizing scaffold pore size for tissue engineering: insights across various tissue types // Frontiers in Bioengineering and Biotechnology. 2024. V. 12. P. 1444986.

2. Xia P., Luo Y. Vascularization in tissue engineering: The architecture cues of pores in scaffolds // Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. 2022. V. 110, N. 5. P. 1206–1214.

3. Zhang L. et al. Templated growth of crystalline mesoporous materials: from soft/hard templates to colloidal templates //Frontiers in chemistry. – 2019. – V. 7. – P. 22.

4. Zhang T. et al. Emulsion templating: porous polymers and beyond //Macromolecules. – 2019. – T. 52. – N. 15. – P. 5445-5479.

5. Mudassir M. A. et al. Fundamentals and design-led synthesis of emulsion-templated porous materials for environmental applications //Advanced Science. – 2021. – V. 8. – N. 22. – P. 2102540.

6. Håkansson A. Emulsion formation by homogenization: Current understanding and future perspectives //Annual review of food science and technology. – 2019. – V. 10. – N. 1. – P. 239-258.

7. Zahran H. A. et al. Determination of the optimum conditions for emulsification and encapsulation of echium oil by response surface methodology //ACS omega. – 2023. – V. 8. – N. 31. – P. 28249-28257.

8. Guastaferro M., Reverchon E., Baldino L. Polysaccharide-based aerogel production for biomedical applications: A comparative review //Materials. – 2021. – V. 14. – N. 7. – P. 1631.

9. Yu S., Budtova T. Creating and exploring carboxymethyl cellulose aerogels as drug delivery devices //Carbohydrate polymers. – 2024. – V. 332. – P. 121925.

10. Yang Y. et al. Nanoporous carboxymethyl cellulose aerogels with enhanced thermal insulation and mechanical toughness //Carbohydrate Polymers. – 2025. – V. 361. – P. 123634.

УДК 544.122.3:543.544.19

Усмони А.Ш., Чуркин М.И., Базарнова Н.Г., Сорокин И.А.

Влияние трифторуксусной кислоты на энантиоразделение рацемической смеси кетопрофена методом сверхкритической флюидной хроматографии

Усмони Абубакр Шахриёрзода[1] – студент 4 курса кафедры органической химии;
abubakrusmoni2@gmail.com
Чуркин Максим Игоревич[1] – старший преподаватель, аспирант кафедры органической химии;
Базарнова Наталья Григорьевна[1] – д.х.н., профессор кафедры органической химии;
Сорокин Игорь Андреевич[2] – к.х.н., начальник Центральной Заводской Лаборатории АО «Органика»;
[1]ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», Россия, г. Барнаул, пр. Красноармейский, д. 90, 656049;
[2]АО «Органика», Россия, г. Новокузнецк, шоссе Кузнецкое, д. 3, 654034.

В работе исследовано влияние динамического модификатора – трифторуксусной кислоты – и его концентрации на эффективность энантиоразделения кетопрофена методом сверхкритической флюидной хроматографии. Установлено, что добавление трифторуксусной кислоты способствует уменьшению тейлинга пиков и достижению оптимальных коэффициентов симметричности при сохранении высокой степени разделения. В ходе анализа варьировали значения концентрации модификатора, скорости потока, содержания смеси со-растворитель/модификатор. Методика перспективна для включения в Государственную фармакопею Российской Федерации и полупрепаративного получения (S)-кетопрофена.

Ключевые слова: сверхкритическая флюидная хроматография, кетопрофен, энантиоразделение, трифторуксусная кислота

The effect of trifluoroacetic acid on the enantioseparation of a ketoprofen racemic mixture by supercritical fluid chromatography

Usmoni A.Sh.[1], Churkin M.I.[1], Bazarnova N.G.[1], Sorokin I.A.[2]
[1]Altai State University, Barnaul, Russia
[2]JSC «Organica», Novokuznetsk, Russia

The study investigates the effect of a dynamic modifier – trifluoroacetic acid – and its concentration on the efficiency of the ketoprofen enantioseparation by supercritical fluid chromatography. It was found that the addition of trifluoroacetic acid can reduce peak tailing and achieve optimal peak symmetry coefficients while maintaining a high resolution of enantiomers. The analysis involved varying the flow rate, the co-solvent/modifier mixture content, and the modifier concentration. The developed method is promising for inclusion in the State Pharmacopoeia of the Russian Federation and for the semi-preparative production of (S)-ketoprofen.

Keywords: supercritical fluid chromatography, ketoprofen, enantioseparation, trifluoroacetic acid

Введение

Кетопрофен – нестероидный противовоспалительный препарат из группы производных пропионовой кислоты, широко применяемый при лечении воспалительных и дегенеративных заболеваний опорно-двигательного аппарата. Молекула кетопрофена содержит один асимметрический атом углерода, в связи с чем существует в виде двух энантиомеров: (R)- и (S)-кетопрофена. Фармакологическую активность проявляет исключительно (S)-энантиомер, тогда как (R)-энантиомер практически не обладает противовоспалительным действием и может вызывать побочные эффекты. Тем не менее лекарственные препараты кетопрофена производятся преимущественно на основе рацемической смеси, содержащей оба энантиомера в равных количествах, что снижает терапевтическую эффективность и увеличивает риск нежелательных реакций. В этой связи актуальной задачей является разработка эффективных методов энантиоразделения кетопрофена и получения энантиомерно чистой фармацевтической субстанции.

Наиболее перспективным методом хирального разделения фармсубстанций, пригодным как для аналитических, так и для полупрепаративных и промышленных масштабов, является сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ). В качестве основного компонента подвижной фазы в СФХ используется диоксид углерода в сверхкритическом состоянии, обеспечивающий низкую вязкость, высокую диффузионную способность и экологическую безопасность процесса. Метод сверхкритической флюидной хроматографии включен в Государственную фармакопею РФ [1], однако рекомендованные методики разделения энантиомеров конкретных фармацевтических субстанций отсутствуют.

Ранее нами была разработана методика хирального разделения рацемической смеси кетопрофена методом сверхкритической флюидной хроматографии на сорбенте ChiralPak IG с применением метанола в качестве со-растворителя [2]. В изократическом режиме достигнуты следующие параметры: степень разделения $R_S = 2.48$ и селективность $\alpha = 1.16$ при времени анализа 12 минут; в градиентном режиме – $R_S = 2.73$ и $\alpha = 1.34$ при времени анализа 7 минут. Несмотря на высокую эффективность разделения, для разработанных методик характерна значительная асимметричность хроматографических пиков, вызванная тейлингом ($A_{S1} = 1.79$, $A_{S2} = 2.06$ для изократического режима; $A_{S1} = 1.83$, $A_{S2} = 1.18$ для градиентного режима). Согласно требованиям Государственной фармакопеи РФ [3], коэффициенты симметричности пиков должны находиться в диапазоне от 0.9 до 1.2, что делает

невозможным включение данных методик в ГФ РФ без дополнительной модификации.

Одним из способов уменьшения тейлинга и придания хроматографическим пикам формы, близкой к гауссовой, является применение динамических модификаторов – малодозированных добавок к подвижной фазе. Так, Новакова и др. [4] использовали в качестве динамических модификаторов трифторуксусную кислоту и диэтиламин в концентрации 0.1 %, достигнув разделения энантиомеров кетопрофена методом сверхкритической флюидной хроматографии со степенью разделения R_S = 2.25 при времени анализа 10 минут.

Ранее нами исследовано влияние основных динамических модификаторов на эффективность хирального разделения кетопрофена методом СФХ [5]. Добавление триэтиамина негативно влияет на энантиоразделение вне зависимости от концентрации модификатора. При использовании диэтиламина достигнуто оптимальное разделение при условиях: скорость потока – 6 мл/мин, содержание смеси со-растворитель/модификатор – 10 %, объемная доля динамического модификатора – 1.5 об. %. Время анализа – 5 минут; степень разделения R_S = 2.39; селективность α = 1.17; коэффициенты симметричности: A_{S1} = 1.16; A_{S2} = 1.16.

Таким образом, целью настоящей работы является исследование влияния кислотного динамического модификатора – трифторуксусной кислоты – и его концентрации на эффективность энантиоразделения рацемической смеси кетопрофена методом сверхкритической флюидной хроматографии в условиях ранее разработанной методики [2].

Методическая часть

Исследования проводили с рацемической смесью кетопрофена (АО «Органика», Россия) на полупрепартивном сверхкритическом флюидном хроматографе Investigator (Waters, США). В качестве неподвижной фазы использовали силикагель, модифицированный иммобилизованным хиральным селектором на основе трис-(3-хлор-5-метилфенилкарбамата) амилозы (ChiralPak IG, 150×4.6 мм; 5 мкм).

Подвижная фаза состояла из диоксида углерода (ГОСТ 8050-85), который находился в субкритическом/сверхкритическом состоянии, и метанола (Sigma-Aldrich, США, 99.9 %) в качестве со-растворителя, в который вводили трифторуксусную кислоту (квалификация «х.ч.», Sigma-Aldrich, США) в качестве динамического модификатора. Концентрацию трифторуксусной кислоты варьировали в диапазоне 0.1–2.0 об. %, рассчитанном относительно объема со-растворителя. Температуру в ходе анализа поддерживали на значении 30 °C; давление – 120 бар. Детектирование осуществляли при длине волны 255 нм. Варьировали значения скорости потока (мл/мин) и содержания смеси со-растворитель/модификатор в подвижной фазе (%).

Экспериментальная часть

Поскольку кетопрофен является карбоновой кислотой, добавление кислотного модификатора в состав подвижной фазы должно подавлять диссоциацию аналита, ослаблять его взаимодействие с остаточными силанольными группами сорбента и, как следствие, положительно влиять на симметричность и форму хроматографических пиков. Результаты хроматографического разделения рацемической смеси кетопрофена с использованием метанола в качестве со-растворителя и трифторуксусной кислоты в качестве динамического модификатора приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты хроматографического разделения рацемической смеси кетопрофена с использованием метанола и трифторуксусной кислоты (сорбент ChiralPak IG; 30 °C; 120 бар)

Условия (скорость потока; содержание со-растворителя)	Концентрация ТФУК, об. %	Времена удерживания, мин	R_S	α	A_S
5 мл/мин+8 %	0.1 %	4.63±0.02 и 5.26±0.02	2.15±0.02	1.13±0.01	1.19±0.01 и 1.25±0.01
5 мл/мин+10 %		3.39±0.01 и 3.81±0.01	1.90±0.02	1.12±0.01	1.14±0.01 и 1.23±0.01
4 мл/мин+6 %	0.5 %	9.12±0.02 и 10.53±0.02	2.80±0.03	1.15±0.01	1.20±0.01 и 1.22±0.01
5 мл/мин+8 %		4.62±0.02 и 5.26±0.02	2.29±0.02	1.14±0.01	1.15±0.01 и 1.12±0.01
5 мл/мин+10 %		3.38±0.01 и 3.80±0.01	2.03±0.02	1.12±0.01	1.07±0.01 и 1.13±0.01
5 мл/мин+8 %	1.0 %	4.65±0.02 и 5.28±0.02	2.29±0.02	1.14±0.01	1.15±0.01 и 1.10±0.01
5 мл/мин+10 %		3.39±0.01 и 3.81±0.01	2.03±0.02	1.12±0.01	1.07±0.01 и 1.10±0.01
5 мл/мин+8 %	2.0 %	4.75±0.02 и 5.40±0.02	2.35±0.02	1.14±0.01	1.08±0.01 и 1.09±0.01
5 мл/мин+10 %		3.46±0.01 и 3.89±0.01	2.04±0.02	1.13±0.01	1.15±0.01 и 1.13±0.01

Как видно из таблицы 1, во всех исследованных условиях добавление трифторуксусной кислоты обеспечивает разделение энантиомеров кетопрофена со степенью разделения $R_S \geq 1.9$ и селективностью $\alpha \geq 1.12$ за время анализа не более 12 минут. При минимальной концентрации модификатора (0.1 об. %) коэффициенты симметричности находятся в диапазоне 1.14–1.25, при этом для ряда условий значения A_{S2} превышают допустимый ГФ РФ предел 1.2. Увеличение концентрации трифторуксусной кислоты до 0.5 об. % при скорости потока 4 мл/мин и содержании смеси со-растворитель/модификатор 6 % позволяет достичь максимальной степени разделения $R_S = 2.80$ при селективности $\alpha = 1.15$ и коэффициентах симметричности $A_{S1} = 1.20$ и $A_{S2} = 1.22$ за 12 минут, однако длительность анализа в данном случае является недостатком (рис. 1).

Анализ данных таблицы 1 показывает, что увеличение скорости потока с 4 до 5 мл/мин и содержания со-растворителя в подвижной фазе с 6 до 8-10 % при неизменной концентрации модификатора приводит к сокращению времен удерживания в 2-2.5 раза с незначительным снижением степени разделения. Дальнейший рост содержания метанола до 10 % дополнительно ускоряет анализ, однако степень разделения значительно уменьшается, а коэффициенты симметричности первого пика снижаются до 1.07, что близко к нижней границе, допустимой ГФ РФ. Следовательно, содержание со-растворителя 8 % является оптимальным компромиссом между скоростью и эффективностью анализа.

Дальнейшее увеличение концентрации модификатора до 2.0 об. % не приводит к росту времен удерживания, при этом степень разделения возрастает, а коэффициенты симметричности остаются в пределах, допустимых ГФ РФ. Наиболее оптимальные результаты достигнуты при следующих условиях: скорость потока – 5 мл/мин, содержание смеси со-растворитель/модификатор – 8 %, объемная доля трифторуксусной кислоты – 2.0 об. % (рис. 2). Время анализа составило 6 минут при степени разделения $R_S = 2.35$, селективности $\alpha = 1.14$ и коэффициентах симметричности $A_{S1} = 1.08$ и $A_{S2} = 1.09$. Таким образом, по сравнению с оптимальными условиями без модификатора [2], добавление трифторуксусной кислоты обеспечивает достаточную степень разделения за вдвое меньшее время анализа и приводит форму хроматографических пиков в соответствие с требованиями ГФ РФ.

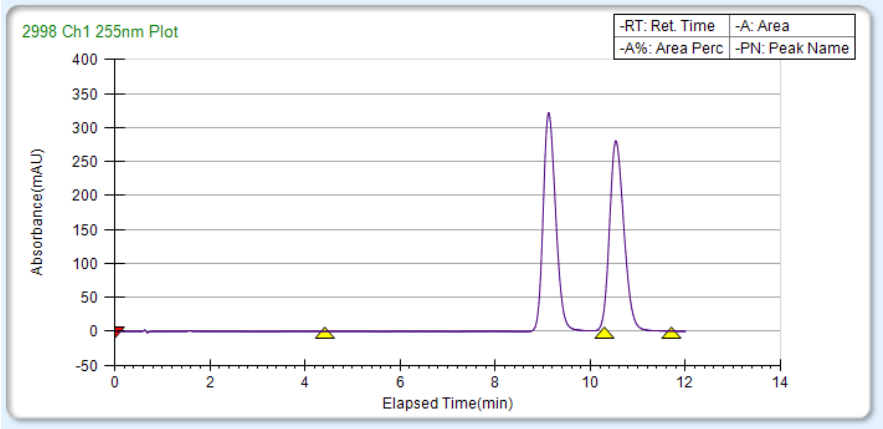


Рис. 1. Хроматограмма разделения рацемической смеси кетопрофена, полученная при следующих условиях: скорость потока – 4 мл/мин; содержание смеси со-растворитель/модификатор – 6 %; концентрация трифторуксусной кислоты – 0.5 об. %.

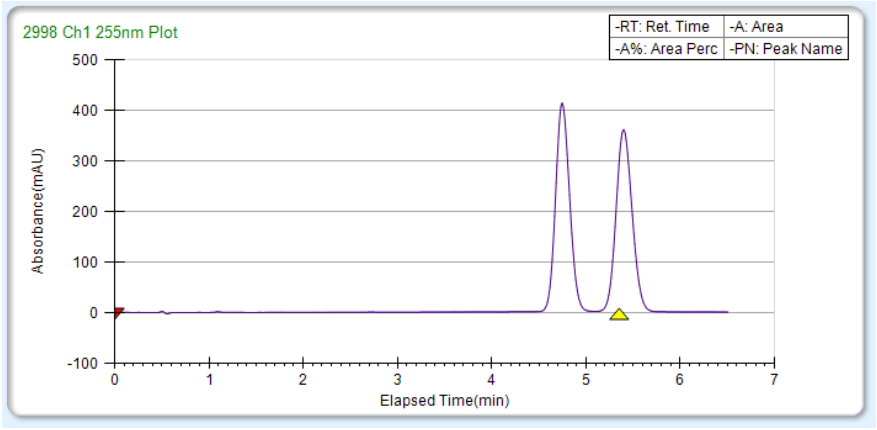


Рис. 2. Хроматограмма разделения рацемической смеси кетопрофена, полученная при оптимальных условиях (скорость потока – 5 мл/мин; содержание смеси со-растворитель/модификатор – 8 %; концентрация трифторуксусной кислоты – 2.0 об. %).

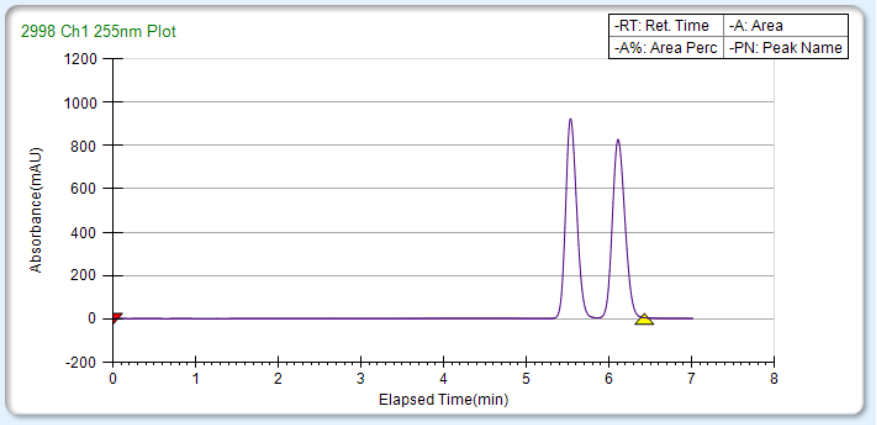


Рис. 3. Хроматограмма разделения рацемической смеси кетопрофена в условиях градиентного изменения содержания со-растворителя в подвижной фазе в присутствии трифторуксусной кислоты.

Для градиентного режима анализа в присутствии трифторуксусной кислоты использовали аналогичные условия, описанные в разработанной ранее методике [2]. Доля динамического модификатора – 0.5 об. %. При данных условиях время анализа может составлять 7 минут, времена удерживания энантиомеров 5.53 и 6.11 минут соответственно. Степень разделения R_S = 2.32; селективность α = 1.10; коэффициенты симметричности: A_{S1} = 1.20; A_{S2} = 1.18 (рис. 3).

При градиентом режиме анализа, несмотря на снижение асимметричность пиков, наблюдается уменьшение эффективности хирального разделения. Кроме того, при масштабировании методики, использование градиентных условий анализа может привести к определенным сложностям, которые будет способствовать увеличению времени цикла получения оптически чистых субстанций, а также большему расходу подвижной фазы.

Заключение

Проведено исследование влияния кислотного динамического модификатора – трифторуксусной кислоты – и его концентрации на эффективность энантиоразделения рацемической смеси кетопрофена методом сверхкритической флюидной хроматографии на сорбенте ChiralPak IG. Установлено, что добавление трифторуксусной кислоты в концентрации 0.1–2.0 об. % существенно уменьшает тейлинг хроматографических пиков, приводя коэффициенты симметричности в диапазон 1.07–1.25. Оптимальные условия анализа: скорость потока – 5 мл/мин, содержание смеси метанол/трифторуксусная кислота – 8 %, концентрация трифторуксусной кислоты 2.0 об. %. Данные условия позволяют добиться разделения энантиомеров кетопрофена при степени разделения R_S = 2.35; селективности α = 1.14 и времени анализа 6 минут. При этом, форма пиков является оптимальной: A_{S1} = 1.08 и A_{S2} = 1.09. Разработанная высокоэффективная методика соответствует необходимым требованиям и может быть рекомендована для включения в Государственную фармакопею РФ. В дальнейшем с использованием данной методики возможно полупрепаративное накопление индивидуальных энантиомеров кетопрофена методом сверхкритической флюидной хроматографии.

Список литературы

1. Государственная фармакопея РФ XV изд. Том I. ОФС. 1.2.1.2.0006 «Сверхкритическая флюидная хроматография» [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://femb.ru/femb/pharmacopea.php. (дата обращения: 15.09.2026).
2. Чуркин М.И., Базарнова Н.Г. Разработка полупрепаративного способа хирального разделения рацемических смесей ибупрофена и кетопрофена методом сверхкритической флюидной хроматографии // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2025. Т. 20 (№ 4). с. 20–25.
3. Государственная фармакопея РФ XV изд. Том I. ОФС. 1.2.1.2.0001 «Хроматография» [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://femb.ru/femb/pharmacopea.php. (дата обращения: 15.09.2026).
4. Nováková L., Douša M. General screening and optimization strategy for fast chiral separations in modern supercritical fluid chromatography // Analytica Chimica Acta, 2017. Vol. 950, p. 199–210.
5. Чуркин М.И., Базарнова Н.Г., Сорокин И.А. Влияние основных динамических модификаторов на хиральное разделение энантиомеров кетопрофена методом СФХ // Сборник материалов X Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Химические проблемы современности». Донецк: ДонНУ, 2026. с. 352–355.

УДК 544.2

Гладилина В.И., Меркулов В.Г., Клетнов Д.А., Жарков М.Н.

9,10-дибромантрацен как катализатор для проведения фотокаталитических процессов в среде сверхкритического диоксида углерода

Гладилина Вера Ильинична – инженер-исследователь, студент магистратуры; mayveraa@mail.ru
Меркулов Владислав Геннадьевич – младший научный сотрудник;
Клетнов Дмитрий Андреевич – инженер-исследователь, студент магистратуры;
Жарков Михаил Николаевич – к.х.н., старший научный сотрудник;

Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 47;
Московский физико-технический институт, 141701, Долгопрудный, Институтский переулок, 9.
Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 101000, Москва, ул. Мясницкая, 20;

Разработан метод фотокаталитического окисления органических соединений молекулярным кислородом в среде сверхкритического диоксида углерода с применением 9,10-дибромантрацена как катализатора, способного генерировать активные формы кислорода. Впервые 9,10-дибромантрацен применён для целенаправленной генерации синглетного кислорода в окислении органических субстратов — на примере органических сульфидов конверсия составляет 40–99%, селективность 36–100%, а также показана возможность окисления фульвенов и вторичных аминов. Методом ближней ИК-спектроскопии подтверждено образование синглетного кислорода как основной активной формы.

Ключевые слова: фотокатализ, сверхкритический диоксид углерода, синглетный кислород, дибромантрацен, окисление сульфидов.

9,10-dibromoanthracene as a catalyst for photocatalytic processes in supercritical carbon dioxide

Gladilina V.I.[1,2], Merkulov V.G.[1], Kletnov D.A.[1,3], Zharkov M.N.[1]

[1]N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS, Moscow, Russia;
[2]Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia;
[3]HSE University, Moscow, Russia

A method has been developed for the photocatalytic oxidation of organic compounds by molecular oxygen in supercritical carbon dioxide using 9,10-dibromoanthracene as a catalyst generating reactive oxygen species. For the first time, 9,10-dibromoanthracene has been used for the targeted generation of singlet oxygen in the oxidation of organic substrates — for sulfoxides, conversion is 40–99%, selectivity 36–100%, and the possibility of oxidizing fulvenes and secondary amines has also been demonstrated. Near-IR spectroscopy confirmed the formation of singlet oxygen as the main reactive oxygen species.

Key words: photocatalysis, supercritical carbon dioxide, singlet oxygen, dibromoanthracene, sulfide oxidation.

Введение

Фотокаталитическое окисление молекулярным кислородом является одним из наиболее эффективных и экологичных способов направленной функционализации органических субстратов, востребованных в тонком органическом синтезе и медицинской химии [1] (Рис. 1).

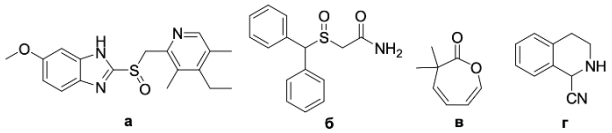


Рис. 1. Ценные продукты: омепразол (а), сулиндак (б), 3,3-диметил-2(3H)-оксепинон (в), 1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-1-карбонитрил (г).

Использование сверхкритического диоксида углерода в качестве реакционной среды позволяет растворить субстрат и кислород в гомогенной фазе, что обеспечивает равномерное распределение реагентов и повышает эффективность массопереноса. Благодаря низкой вязкости, высокой диффузионной способности и регулируемой растворяющей способности сверхкритического диоксида углерода создаются благоприятные условия для контроля протекания реакций окисления. Кроме того, такой подход упрощает выделение продуктов, поскольку после декомпрессии диоксид углерода легко удаляется в газообразном виде, а также снижает токсичность процесса по сравнению с традиционными органическими растворителями, отвечая принципам зелёной химии и упрощая масштабирование технологии.

Синглетный кислород представляет собой мягкий окислитель, широко применяемый в органическом синтезе для селективного окисления органических субстратов. Время жизни синглетного кислорода в сверхкритическом диоксиде углерода существенно выше, чем в традиционных органических растворителях, что создаёт благоприятные условия для его участия в реакциях окисления. Синглетный кислород участвует в реакциях циклоприсоединения [4+2] и [2+2], окислении по Шенку с образованием гидропероксидов, а также в окислении гетероатомов,

в частности атома серы, что позволяет получать коммерчески значимые сульфоксиды и сульфоны.

При разработке методов селективного окисления сульфидов ключевой задачей является подбор катализатора, способного при облучении видимым светом генерировать более мягкие активные формы кислорода, например синглетный кислород, характеризующийся увеличенным временем жизни в среде сверхкритического диоксида углерода. В настоящей работе в качестве такого катализатора рассматривается 9,10-дибромантрацен. Несмотря на его известность как фотоактивного соединения, в литературе описано применение 9,10-дибромантрацена преимущественно в качестве жертвенного реагента, генерирующего бром-радикалы in situ. Целенаправленное использование данного соединения для генерации синглетного кислорода в реакциях окисления органических субстратов до настоящего времени не рассматривалось.

В качестве субстратов использовались органические соединения различных классов, что позволяет оценить универсальность предложенного подхода. Влияние условий процесса на конверсию и селективность окисления исследовано на примере сульфидов — образующиеся сульфоксиды и сульфоны представляют практическую ценность. Для фульвенов и вторичных аминов показана принципиальная возможность их окисления в предложенных условиях, и продукты этих превращений также относятся к классам соединений, востребованных в органическом синтезе. Совокупность полученных данных свидетельствует о потенциальной применимости разработанного метода к широкому кругу органических соединений и создаёт основу для дальнейшего расширения субстратной области.

Результаты и обсуждение

Разработан метод фотокаталитического окисления органических соединений различных классов молекулярным кислородом в среде сверхкритического диоксида углерода с использованием 9,10-дибромантрацена в качестве катализатора, генерирующего активные формы кислорода [2]. Изучено влияние температуры, давления и соотношения реагентов на конверсию и селективность окисления, расширена субстратная область метода, изучены механизмы генерации активных форм кислорода.

В оптимальных условиях осуществлено окисление ряда сульфидов с получением соответствующих сульфоксидов с конверсией от 40 до 99%+ и селективностью от 36 до 100%, сопутствующими продуктами реакции являются сульфоны, также представляющие практический интерес. Реакция масштабирована на примере тиоанизола и диэтилсульфида, выходы целевых продуктов после очистки составили 86% и 55% соответственно (Схема 1)

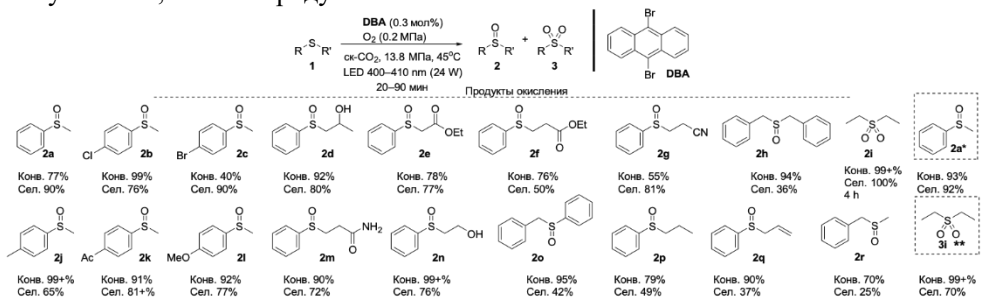


*Схема. 1. Фотокаталитическое окисление сульфидов в ск-CO_2. Условия масштабирования: *15 ммоль **1**, 1.6 МПа O_2, 0.1 мольн.% DBA, 6 ч; **15 ммоль **1**, 3.5 МПа O_2, 12 ч.*

Предложенный процесс изучен на реакциях окисления 18+ органических сульфидов, включающих ароматические, бензильные и алифатические производные. Показано, что электронодонорные заместители ускоряют окисление, а электроноакцепторные — замедляют его. Для галогенсодержащих субстратов наблюдается снижение скорости реакции, наиболее выраженное для бромзамещённого производного, что связано с эффектом тяжёлого атома, приводящим к тушению синглетного кислорода и сокращению времени его жизни. Удлинение алифатической цепи приводит к ускорению реакции вплоть до полной конверсии с образованием сульфона.

Для производных, содержащих удалённые функциональные группы, обнаружено участие персульфоксидных интермедиатов, что может приводить к снижению селективности за счёт внутримолекулярных взаимодействий. Наибольшее снижение селективности наблюдается для аллильного производного, что связано с окислением двойной связи C=C синглетным кислородом или бром-радикалами, образующимися из катализатора. Бензильные производные окисляются неселективно вследствие разрыва связи C–S и побочного окисления бензильных атомов углерода. Для дифенилсульфида, производных бензимидазола, бензотиазола и тиофена конверсия не превысила 5%, что обусловлено низкой нуклеофильностью атома серы и ограниченной растворимостью в среде сверхкритического диоксида углерода. Полученные закономерности согласуются с современными представлениями о механизме фотокаталитического окисления сульфидов и подтверждают ключевую роль синглетного кислорода в исследуемом процессе. Вместе с тем ряд наблюдаемых эффектов, в частности влияние удалённых функциональных групп и природы

заместителей, требует дальнейшего изучения и может быть предметом отдельных исследований.

Метод распространён на другие классы субстратов. Синтезирован ряд исходных фульвенов, и на модельном субстрате — 6,6-диметилфульвене — подобраны оптимальные условия их фотокаталитического окисления с использованием 9,10-дибромантрацена, что открывает путь к синтезу функционализированных карбонильных соединений [3] (Схема 2).

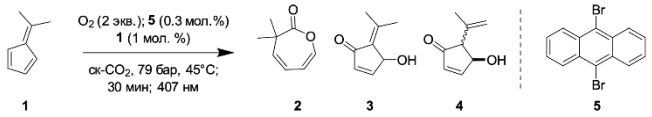


Схема 2. Модельная реакция окисления фульвенов на примере 6,6-диметилфульвена.

Показано, что предложенный подход применим и для окислительной реакции Штреккера: генерация иминов при взаимодействии вторичных аминов, на примере 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина, с синглетным кислородом открывает возможность их использования в дальнейших превращениях — α-окислительной реакции Штреккера [4] (Схема 3), а также в реакциях аза-Анри, аза-Дильса–Альдера, Поварова и Байлиса–Хиллмана.

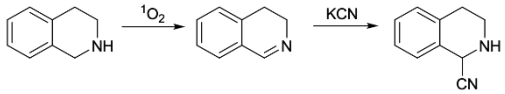


Схема 3. Реакция окислительного Штреккера.

Таким образом, предложенный метод демонстрирует определённую универсальность по отношению к различным классам органических соединений, что является важным преимуществом по сравнению с подходами, ориентированными на узкий круг субстратов. Полученные результаты создают основу для дальнейшего расширения субстратной области и определения границ применимости метода.

Методом ближней инфракрасной спектроскопии в ходе изучения механизма реакции зарегистрирован пик, соответствующий синглетному кислороду, что подтвердило способность 9,10-дибромантрацена генерировать синглетный кислород как основную активную форму кислорода в реакциях окисления сульфидов. Данное наблюдение согласуется с результатами контрольных экспериментов и позволяет сделать вывод о том, что именно синглетный кислород является ключевым интермедиатом, определяющим направление и селективность процесса. Таким образом, совокупность полученных данных подтверждает обоснованность выбора 9,10-дибромантрацена в качестве фотосенсибилизатора для целенаправленной генерации синглетного кислорода и создаёт основу для дальнейшего развития предложенного подхода.

Заключение

Полученные результаты открывают перспективы для дальнейшего расширения субстратной области метода фотокаталитического окисления в среде сверхкритического диоксида углерода. Предложенный подход может быть распространён на другие классы органических соединений, чувствительных к окислению, а также использован для оптимизации условий проведения процессов с учётом влияния температуры, давления и природы катализатора. Дальнейшее развитие данной работы представляется логичным как в направлении расширения круга субстратов, так и в направлении изучения механизмов генерации активных форм кислорода и их роли в селективности окисления.

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

Список литературы

1. Skolia, E. Aerobic Photocatalysis: Oxidation of Sulfides to Sulfoxides / E. Skolia, P. L. Gkizis, C. G. Kokotos // ChemPlusChem. — 2022. — Vol. 87, № 4. — e202200008. — DOI: 10.1002/cplu.202200008.

2. Santra, S. K. Visible-Spectrum Solar-Light-Mediated Benzylic C–H Oxygenation Using 9,10-Dibromoanthracene As an Initiator / S. K. Santra, A. M. Szpilman // The Journal of Organic Chemistry. — 2020. — Vol. 85, № 2. — P. 1164–1171. — DOI: 10.1021/acs.joc.0c01720.

3. Wu, L. Photooxidation of Fulvenes in a Continuous Flow Photoreactor using Carbon Dioxide as a Solvent / L. Wu, D. S. Lee, H. Boufroura [et al.] // ChemPhotoChem. — 2018. — Vol. 2, № 7. — P. 1–7. — DOI: 10.1002/cptc.201800033.

4. Ushakov, D. B. Continuous-Flow Oxidative Cyanation of Primary and Secondary Amines Using Singlet Oxygen / D. B. Ushakov, K. Gilmore, D. Kopetzki [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. — 2014. — Vol. 53, № 2. — P. 557–561. — DOI: 10.1002/anie.201308820.

УДК 533.7:536.4

Фомин Ю.Д.

Экстремальная сверхкритика: о критической точке углерода и проблемах компьютерного моделирования критических явлений

Фомин Юрий Дмитриевич – д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник
ФГБУН Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН
108840 г. Москва, г. Троицк, Калужское шоссе, д. 14
fomin314@mail.ru

В тезисах критически оцениваются имеющиеся данные о критической точке углерода – вещества с чрезвычайно высокими температурами плавления и кипения. Производится компьютерное моделирование положения критической точки перехода газ-жидкость чистого углерода с применением потенциала машинного обучения GAP-20. На основе полученных результатов анализируется применимость существующих вычислительных методов к вопросам определения положения критической точки и вычисления околокритических максимумов вещества.
Ключевые слова: критическая точка, углерод, компьютерное моделирование, потенциалы машинного обучения, метод функционала электронной плотности

Extreme supercriticality: on the critical point of carbon and challenges in the computer modelling of critical phenomena

Fomin Yu.D.
Vereschagin Institute of High Pressure Physics RAS, Moscow, Troitsk, Russia

This abstract critically evaluates the available data on the critical point of carbon—a substance with extremely high melting and boiling points. Computer simulations are performed to determine the gas-liquid critical point of pure carbon using the GAP-20 machine-learning potential. Based on the results, the applicability of existing computational methods to determining the critical point and calculating near-critical maxima for the substance is analyzed.
Keywords: critical point, carbon, computer simulation, machine-learning potentials, density functional theory

Введение

Одной из давних проблем, до сих пор не нашедшей удовлетворительного решения, является измерение температуры плавления графита: несмотря на то, что первые эксперименты были проведены в 1911 году, до сих пор нет однозначного ответа, при какой температуре происходит плавление. Ясно, что определение положения критической точки углерода оказывается ещё более трудной задачей. На сегодняшний день есть только одна теоретическая оценка критической точки углерода, приведённая в работе [1], которая, однако, базируется на ряде непроверяемых допущений и поэтому не может считаться надёжной. Целью данной работы было проведение молекулярного моделирования углерода при высоких температурах, достоверно превышающих температуру плавления, для определения его критической точки и критический анализ доступных методов моделирования для решения данной задачи.

Методическая часть

В работе проводилось молекулярно-динамическое моделирование высокотемпературного углерода в рамках потенциала машинного обучения GAP-20 [2]. Моделировались изотермы системы, из которых оценивалось положение критической точки. Для этого пришлось проводить моделирование при большом количестве термодинамических параметров: плотности изменялись от 0.05 до 2.0 г/мл, а температуры – от 4000 до 7000 К. Моделировалась система из 8000 частиц в кубической коробке с периодическими граничными условиями. Изучались изменения структурных свойств системы при изменении плотности на сверхкритической изотерме. Полученные результаты сравнивались с доступными экспериментальными и расчётными данными других авторов.

Результаты

В работе были получены изотермы системы для температур от T = 4000 K до 7000 K. Полученные данные были аппроксимированы полиномиальными функциями. Примеры полученных результатов показаны на рис. 1.

Из анализа всех изотерм был сделан вывод, что критическая температура GAP-20 модели углерода составляет Tc = 4235 K, что является очень низким значением по сравнению с результатами [1]. Сравнение полученного результата с экспериментальными данными позволяет предположить, что эта оценка занижена и что при корректной постановке эксперимента критическая температура окажется существенно выше.

При этом моделирование показывает, что критическая точка углерода лежит чрезвычайно близко к кривой плавления системы. В результате при плавлении графита система может попадать в области сильных термодинамических флуктуаций, что схематично изображено на рис 2. Именно этот факт может приводить к большому разбросу экспериментальных данных по плавлению графита (оценки температуры плавления находятся в интервале от 4000 до 6700 K [3,4]). Важно отметить, что в известной нам литературе по изучению

высокотемпературного углерода не было попыток связать трудности измерения кривой плавления графита с околокритическими явлениями. При этом сложное поведение жидкого углерода, например, высокое значение теплоёмкости при постоянном объёме хорошо согласуется с этим предположением, хотя и не является точным доказательством верности последнего.

Полученные результаты позволяют критически оценить современные методы вычисления положения критической точки перехода газ-жидкость в различных системах. В частности, в работе анализируются доступные в литературе попытки вычисления свойств углерода при высоких температурах методами функционала электронной плотности [5]. Показывается, что расчёты методом функционала электронной плотности, по всей видимости, также дают сильно заниженное значение критической температуры, которое согласуется с нашими результатами, но не с оценками из работы [1]. Обнаруженные трудности аналогичны тем, что возникают при вычислении положения критической точки перехода газ-жидкость методами теории функционала электронной плотности в более простых системах – углекислом газе [6] и аргоне [7].

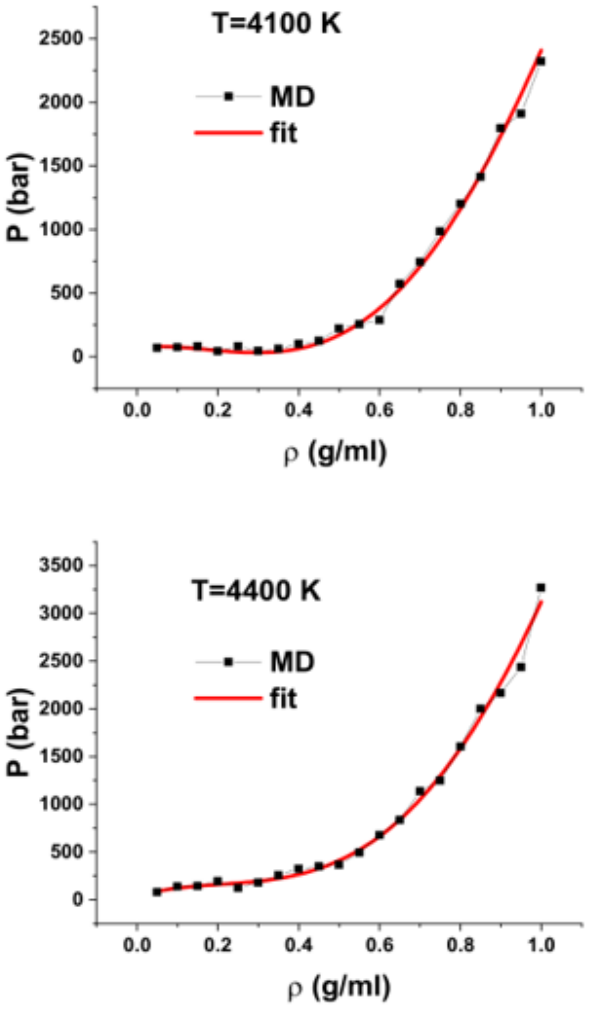


Рис. 1. Изотермы GAP-20 модели углерода при двух значениях температуры: T = 4100 K - ниже критической точки и T = 4400 K - выше критической точки. Приведены данные из молекулярной динамики (квадраты) и их аппроксимация полиномиальной функцией (линия).

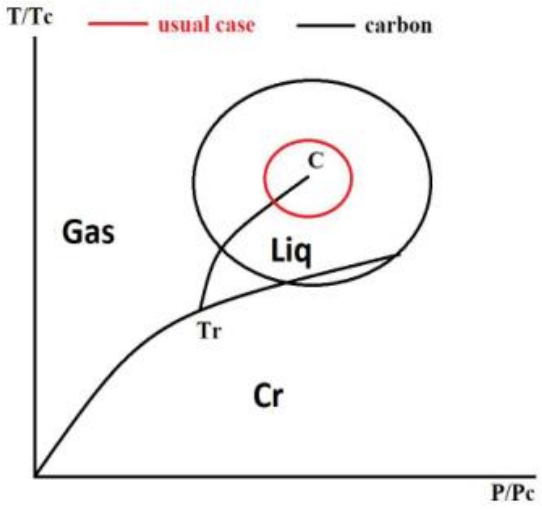


Рис. 2. Схематическое изображение фазовой диаграммы «обычной» системы и углерода. В случае углерода область околокритических аномалий может перекрываться с кривой плавления, что приводит к сильным флуктуациям сразу после плавления.

Из полученных результатов следует, что точность современных вычислений методом теории функционала электронной плотности недостаточна для расчёта положения критической точки и описания околокритических явлений.

Заключение

В работе проведено молекулярно-динамическое моделирование углерода с использованием потенциала машинного обучения GAP-20. Получена оценка критической температуры, которая составила 4235 К. Показано, что данная оценка, вероятно, является заниженной по сравнению с реальной критической точкой углерода. Обнаружено, что критическая точка углерода расположена вблизи кривой плавления, что объясняет большой разброс экспериментальных данных по температуре плавления графита. Проведён критический анализ современных вычислительных методов, показавший недостаточную точность методов функционала электронной плотности для определения положения критической точки и моделирования явлений в околокритической области. Это говорит о необходимости дальнейшего развития вычислительных методов для корректного описания положения критической точки и околокритических аномалий вещества.

Работа была выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт», http://ckp.nrcki.ru/.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 25-22-00876).

Список литературы

1. Leider H.R., Krikorian O.H. and Young D.A., Thermodynamic properties of carbon up to the critical point // Carbon, 1973. 11. p. 555–563.

2. Rowe P., Deringer V.L., Gasparotto P., Csanyi G., and Michaelides A., An accurate and transferable machine learning potential for carbon // J. Chem. Phys., 2020. 153. p. 034702.

3. Savvatimskiy A., Carbon at high temperatures // Springer Series in Materials Science 134, Springer International Publishing Switzerland 2015.

4. Ivanov A.V., Kondratyev A.M., and Rakhel A.D., Melting curve of graphite and thermophysical properties of graphite and liquid carbon in the vicinity of this curve // Phys. Rev. B, 2026. 113. p. 014117.

5. French M. and Mattsson T. R., Thermodynamically constrained correction to ab initio equations of state // J. Appl. Phys., 2014. 116. p. 013510.

6. Matur R., Muniz M.C., Yue Sh., Car R., Panagiotopolous A.Z., First-Principles-Based Machine Learning Models for Phase Behavior and Transport Properties of CO2 // J. Phys. Chem. B, 2023. 127. p. 4562–4569.

7. Goel H., Ling S., Ellis B.N., Taconi A., Slater B. and Rai N., Predicting vapor liquid equilibria using density functional theory: A case study of argon // J. Chem. Phys., 2018. 148. p. 224501.

УДК 544.022

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

Исследование сорбционных и структурных характеристик композитных материалов на основе аэрогеля НКЦ, импрегнированного фенаматами, методом спектроскопии ЯМР

Соборнова Валентина Владиславовна – младший научный сотрудник, аспирант;
vvs@isc-ras.ru
Белов Константин Васильевич – к.х.н., научный сотрудник;
Дышин Алексей Александрович – к.х.н., научный сотрудник;
Киселев Михаил Григорьевич – д.х.н., заведующий отделом, директор;
Ходов Илья Анатольевич – д.ф-м.н., заведующий лабораторией
ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН»,
Россия, Иваново, 153045, ул. Академическая, дом 1.

С использованием методов ЯМР высокого давления и MAS ЯМР проведен комплексный анализ структурных особенностей и сорбционного поведения композитных материалов на основе аэрогелей нанокристаллической целлюлозы (НКЦ). По данным ^{13}C ЯМР определены кинетические параметры сорбции лекарственного соединения в пористой матрице. Результаты анализа ^{19}F MAS ЯМР позволили впервые установить наличие двух устойчивых фазовых состояний флуфенамовой кислоты, формирующихся в структуре аэрогеля. Показано, что развитая пористая структура аэрогелей НКЦ оказывает стабилизирующее воздействие на метастабильные аморфные состояния активных фармацевтических ингредиентов. Полученные данные свидетельствуют о перспективности применения аэрогелей нанокристаллической целлюлозы в качестве функциональных носителей для фармацевтических соединений и систем их доставки.
Ключевые слова: спектроскопия ЯМР, композитные материалы, сверхкритические флюиды, аэрогели нанокристаллической целлюлозы, пространственная структура, сорбция, конформация.

Investigation of sorption and structural characteristics of fenamate-impregnated NCC aerogel-based composite materials by NMR spectroscopy

Sobornova V.V., Belov K.V., Dyshin A.A., Kiselev M.G., Khodov I.A.
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia

Using high-pressure NMR and MAS NMR techniques, a comprehensive analysis of the structural features and sorption behavior of composite materials based on nanocrystalline cellulose (NCC) aerogels was carried out. ^{13}C NMR data were used to determine the kinetic parameters of drug sorption within the porous matrix. ^{19}F MAS NMR analysis enabled, for the first time, the identification of two stable phase states of flufenamic acid formed within the aerogel structure. It was demonstrated that the highly developed porous structure of NCC aerogels promotes the stabilization of metastable amorphous states of active pharmaceutical ingredients. The obtained results demonstrate the potential of nanocrystalline cellulose aerogels as functional carriers for pharmaceutical compounds and as matrices for drug delivery systems.
Key words: NMR spectroscopy, composite materials, supercritical fluids, nanocrystalline cellulose aerogels, spatial structure, sorption, conformation.

Введение

На протяжении последних десятилетий значительное внимание в области разработки композитных материалов уделялось мезопористым системам на основе диоксида кремния, включая материалы типа SBA, MCM, MSU, FSM, FDU и др. [1,2]. Благодаря развитой пористой структуре, высокой удельной поверхности и возможности функционализации такие системы нашли широкое применение в различных областях, в том числе при создании платформ для направленной доставки фармацевтических соединений и функционализированных биомедицинских материалов.

В последние годы активно развиваются альтернативные матрицы-носители на основе аэрогелей, получение и модификация которых могут осуществляться с использованием сверхкритических флюидных технологий [3]. Одним из перспективных подходов к повышению эффективности плохо растворимых активных фармацевтических ингредиентов (АФИ) является их иммобилизация в пространстве пор носителя с формированием и стабилизацией аморфного состояния. Переход АФИ из кристаллической в аморфную форму способен существенно повысить его растворимость и контролировать скорость высвобождения. Однако аморфное состояние является термодинамически менее устойчивым и характеризуется тенденцией к рекристаллизации. В связи с этим принципиальное значение имеет не только формирование аморфной фазы, но и ее стабилизация в течение длительного времени в составе композитного материала [4].

Несмотря на значительный прогресс в данной области, механизмы стабилизации аморфных АФИ в пористых матрицах и роль локального микроокружения остаются недостаточно изученными. Особый интерес представляет установление взаимосвязи между структурными характеристиками носителя, характером

взаимодействия с молекулами АФИ и их фазовым состоянием в условиях пространственного конфайнмента. Выявление таких закономерностей имеет фундаментальное значение для понимания процессов формирования и стабилизации композитных систем и может способствовать разработке более эффективных носителей для фармацевтических соединений.

В настоящей работе проведена оценка структурных и сорбционных характеристик композитных материалов на основе аэрогеля нанокристаллической целлюлозы (НКЦ), содержащего мефенамовую (МК) и флуфенамовую (ФК) кислоты. Исследование выполнено с использованием методов спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), включая ЯМР высокого давления и MAS ЯМР, в среде сверхкритического диоксида углерода (скCO_2). Особое внимание уделено анализу кинетики сорбции, структурного состояния и фазового поведения фармацевтических соединений в пористой матрице аэрогеля НКЦ.

Методическая часть

В настоящей работе была проведена характеристика структурных и сорбционных свойств композитных материалов на основе нанокристаллической целлюлозы (НКЦ), импрегнированного фенаматами. Эксперименты ЯМР проводились в среде сверхкритического диоксида углерода (скCO_2) с использованием системы для создания и поддержания высокого давления на уникальной научной установке «Fluid-Spectrum» (https://ckp-rf.ru/catalog/usu/503933) в Институте химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук.

Спектры ЯМР в среде скCO_2 получены для всех трех систем: исходного аэрогеля (НКЦ_исх.) и аэрогелей, импрегнированных мефенамовой (НКЦ_МК) и флуфенамовой (НКЦ_ФК) кислотами.

Экспериментальная часть

Проведён анализ спектров ^{13}C ЯМР, зарегистрированных для исследуемых систем в среде сверхкритического диоксида углерода (скCO_2). На спектрах наблюдаются два резонансных сигнала, соответствующих атомам углерода внешнего стандарта (бензол-$д_6$) и молекулам CO_2. В ходе эксперимента для всех исследуемых систем отмечалось смещение сигнала ^{13}C CO_2 в область сильного поля, сопровождавшееся увеличением его интенсивности (рисунок 1).

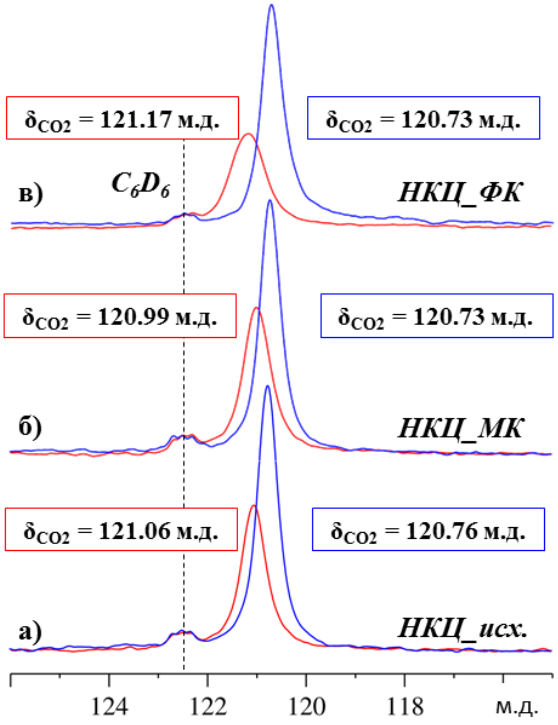


Рисунок 1. ^{13}C ЯМР-спектры, зарегистрированные в начальный момент эксперимента (красная линия) и через 150 ч (синяя линия) для систем НКЦ исх. (а), НКЦ МК (б) и НКЦ_ФК (в). Пунктирной линией обозначен сигнал внешнего стандарта

Изменение химического сдвига сигнала ^{13}C CO_2 составило 121.06 → 120.76 м.д. для НКЦ исх., 120.99 → 120.73 м.д. для НКЦ_МК и 121.17 → 120.73 м.д. для НКЦ_ФК. Наблюдаемое смещение в область сильного поля свидетельствует об изменении локального химического окружения молекул CO_2 при взаимодействии с пористой матрицей. Данный эффект может быть связан с сорбцией CO_2 и изменением доступного пространства пор в процессе «загрузки» и распределения допанта в структуре аэрогеля НКЦ. Полученные значения химического сдвига были использованы для анализа кинетики процесса (рисунок 2).

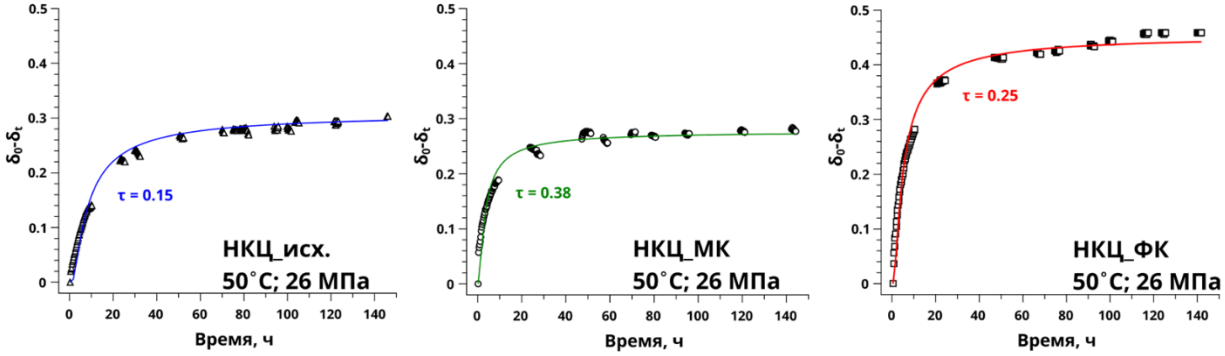


Рисунок 2. Кинетические зависимости изменения химического сдвига ^{13}C CO_2 от времени для систем НКЦ_исх., НКЦ_МК и НКЦ_ФК. Линии соответствуют аппроксимирующим кривым. Результаты опубликованы в работе [5]

Кинетические зависимости были аппроксимированы одноэкспоненциальной моделью, что позволило определить характерное время процесса, как функция τ_c = 1/k. Для исходного аэрогеля НКЦ значение τ_c составило 0.15 ч. Для композитных материалов НКЦ_МК и НКЦ_ФК характерные времена увеличились до 0.38 и 0.25 ч соответственно, что соответствует увеличению примерно в 2.5 и 1.7 раза по сравнению с исходной матрицей.

Таким образом, введение фармацевтических соединений в пористую структуру НКЦ приводит к изменению кинетики взаимодействия системы с CO_2. Наибольшее увеличение времени процесса наблюдается для композита НКЦ_МК, что указывает на более существенное влияние мефенамовой кислоты на локальное окружение и процессы массопереноса в пористой матрице.

Для дополнительного исследования структурного состояния композитных материалов проведена твердотельная ЯМР-спектроскопия с вращением под магическим углом (MAS). На спектрах ^{13}C MAS ЯМР резонансные сигналы, относящиеся к атомам углерода целлюлозы, сохраняют положения, интенсивности и форму линий при «загрузке» фармацевтических соединений. Это свидетельствует об отсутствии существенной перестройки углеродного каркаса НКЦ при формировании композитов. В ^{13}C MAS ЯМР спектре композита НКЦ_ФК дополнительно наблюдаются слабые широкие сигналы в области 110–170 м.д., которые могут быть отнесены к атомам углерода молекул флуфенамовой кислоты. Резонансный сигнал около 174 м.д. соответствует карбоксильному углероду, тогда как сигналы в области 142–145 м.д. могут быть отнесены к четвертичным ароматическим атомам углерода. Наиболее интенсивная область спектра располагается в диапазоне 130–140 м.д. и связана преимущественно с ароматическими атомами углерода молекулы флуфенамовой кислоты.

В композитном материале сигналы ФК характеризуются существенным уширением по сравнению со спектром индивидуального соединения. Такое уширение может быть обусловлено неоднородностью локального окружения молекул ФК в пространстве пор аэрогеля. В частности, взаимодействие функциональных групп ФК с гидроксильными группами целлюлозы и различия в локальной плотности водородных связей могут приводить к распределению химических сдвигов и, как следствие, к уширению резонансных линий.

Дополнительную информацию о состоянии флуфенамовой кислоты в композите удалось получить методом ^{19}F MAS ЯМР благодаря наличию в её молекулярной структуре трифторметильной группы. В спектре ^{19}F MAS ЯМР композита НКЦ_ФК обнаружены два резонансных сигнала при −62.15 и −65.09 м.д. Наличие двух сигналов указывает на существование по меньшей мере двух различных локальных состояний флуфенамовой кислоты в пористой матрице. В соответствии с проведённой интерпретацией, данные сигналы могут быть связаны с аморфным и «жидкоподобным» состояниями ФК, локализованными соответственно в объёме и в области поверхности пор.

Полученные результаты демонстрируют, что ^{19}F MAS ЯМР является информативным инструментом для дифференциации локальных состояний флуфенамовой кислоты в пористой матрице НКЦ. Впервые для исследуемой композитной системы выявлено наличие двух устойчивых состояний ФК, различающихся локальным окружением. Это указывает на существенную роль пространственной организации пористой матрицы и межмолекулярных взаимодействий в формировании и стабилизации различных состояний фармацевтического соединения.

В совокупности результаты ^{13}C и ^{19}F ЯМР свидетельствуют о том, что аэрогель НКЦ не является инертным носителем: его пористая архитектура и поверхностные функциональные группы оказывают непосредственное влияние на сорбционное поведение и локальное структурно-фазовое состояние фармацевтических соединений. Полученные данные создают основу для дальнейшего изучения механизмов стабилизации метастабильных состояний АФИ и разработки целлюлозных аэрогелей в качестве функциональных матриц для систем контролируемой доставки лекарственных соединений. На основе результатов представленных в работе [5] было принято решение о необходимости проведения дополнительных исследований взаимодействия газообразного CO_2 с фенаматами в пористой структуре аэрогеля кремнезема. В ходе реализации поставленных задач было показано, что молекулы мефенамовой и флуфенамовой кислот способствуют более прочному удержанию CO_2 в композите по сравнению с недопированными матрицами-носителями. Полученные данные подтверждают важную роль молекулярных взаимодействий и условий наноконфайнмента, что согласуется с результатами ЯМР-спектроскопии и компьютерного моделирования. Результаты были опубликованы в работе [6].

Заключение

Комплексное применение методов ЯМР высокого давления и MAS ЯМР позволило детально охарактеризовать структурные особенности и сорбционное поведение композитных материалов на основе аэрогелей нанокристаллической целлюлозы (НКЦ). Установлено, что присутствие активных фармацевтических ингредиентов изменяет кинетику сорбционных процессов в системе НКЦ – сCO_2, что свидетельствует о влиянии допанта на локальное окружение и процессы массопереноса в пористой матрице.

Ключевым результатом работы стало прямое выявление методом ^{19}F MAS ЯМР двух различных

устойчивых состояний флуфенамовой кислоты в поровом пространстве аэрогеля НКЦ. Резонансные сигналы при −62.15 и −65.09 м.д. соответствуют, согласно предложенной интерпретации, аморфному состоянию ФК, локализованному преимущественно в объёме пор, и жидкоподобному состоянию, связанному с приповерхностными областями пор. Соотношение данных состояний составляет приблизительно 2:1. Кроме того, на основе анализа исследований взаимодействия газообразного CO_2 с фенаматами в пористой структуре аэрогеля кремнезема было показано, что молекулы фенаматов способствуют более прочному удержанию CO_2 в композите по сравнению с недопированными матрицами-носителями.

Полученные результаты демонстрируют определяющую роль пористой архитектуры аэрогеля НКЦ в формировании и стабилизации различных состояний фармацевтического соединения. Целлюлозные аэрогели представляют перспективную платформу для управления структурно-фазовым состоянием АФИ и их пространственной локализацией в пористой матрице, что открывает возможности для разработки функциональных композитных материалов с регулируемыми характеристиками и систем контролируемой доставки лекарственных соединений.

Список литературы

1. Singh S. Advanced Synthesis Strategies of Mesoporous SBA-15 Supported Catalysts for Catalytic Reforming Applications: A State-of-the-Art review / Singh S., Kumar R., Setiabudi H.D., Nanda S., Vo D.V.N. // Appl. Catal. A Gen. – 2018. – Vol. 559. – P. 57-74.

2. Alhassawi H. Formulation of Zeolite-Mesoporous Silica Composite Catalysts for Light Olefin Production from Catalytic Cracking / Alhassawi H., Asuquo E., Zainal S., Zhang Y., Alhelali A., Qie Z., Parlett C.M.A., D'Agostino C., Fan X., Garforth A.A. // Front. Chem. Sci. Eng. – 2024. – Vol. 18 (11). – P. 1-12.

3. Okolie J.A. Advances in the Industrial Applications of Supercritical Carbon Dioxide / Okolie J.A., Nanda S., Dalai A.K., Kozinski J.A. // Carbon Dioxide Capture Convers. Adv. Mater. Process. – 2022. – P. 237-256.

4. Anduix-Canto C. Effect of Nanoscale Confinement on the Crystallization of Potassium Ferrocyanide / Anduix-Canto C., Kim Y.Y., Wang Y.W., Kulak A., Meldrum F.C., Christenson H.K. // Cryst. Growth Des. – 2016. – Vol. 16 (9). – P. 5403-5411.

5. Sobornova V.V. Structural and Sorption Characteristics of Nanocellulose Aerogel-Based Composite Materials Doped with Mefenamic and Flufenamic Acids: Insights from Magic Angle Spinning and High-Pressure NMR Spectroscopy / Sobornova V.V., Mulloyarova V.V., Belov K.V., Dyshin A.A., Tolstoy P.M., Kiselev M.G., Khodov I.A. // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2026. – Vol. 16 (26). – P. 6817-6824.

6. Belov K.V. Nanoconfinement-Enhanced CO_2 Retention in Fenamate-Loaded Silica Aerogels / Belov K.V., Ikim M.I., Demina V.A., Sobornova V.V., Mochalova M.S., Menshutina N.V., Kiselev M.G., Trakhtenberg L.I., Khodov I.A. // Molecules – 2026 – Vol. 31 (18) – art.no. 3248.

УДК 544.015.5

Паренаго О.О., Костенко М.О., Зуев Я.И.

Сверхкритическая флюидная экстракция для очистки редких металлов

Паренаго Ольга Олеговна – к.х.н., ст. н. сотрудник, заведующий лабораторией «Сверхкритических флюидных технологий»; oparenago@mail.ru
Костенко Михаил Олегович– научный сотрудник лаборатории «Сверхкритических флюидных технологий»; kostenko@supercritical.ru
Зуев Ярослав Игоревич – к.х.н. научный сотрудник лаборатории «Сверхкритических флюидных технологий»; zuev@supercritical.ru;
Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук, Москва, Россия Россия, Ленинский проспект, д.31.

В докладе рассматриваются современные подходы к экстракции и очистке редких и радиоактивных металлов с использованием сверхкритических флюидов. Демонстрируется возможность замены классических растворителей на сверхкритический CO_2 в процессах экстракции металлов (с участием соответствующих лигандов), а также нанесения лигандов на пористые матрицы при получении твердофазных экстрагентов металлов. Обсуждаются преимущества и ограничения при таком переходе.
Ключевые слова: сверхкритический флюид, CO_2, редкие металлы, лантаноиды, актиноиды, экстракция, очистка

Supercritical fluids for the extraction for purification of rare metals

Parenago O.O., Kostenko M.O., Zuev Ya.I.
N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
This report examines contemporary methods for extracting and purifying rare and radioactive metals through the use of supercritical fluids. It highlights the potential to substitute traditional solvents with supercritical CO_2 in metal extraction processes (involving suitable ligands) and the deposition of ligands onto porous matrices to create solid-phase metal extractants. The benefits and constraints of such a transition are also discussed.
Keywords: supercritical fluid, CO_2, rare metals, lanthanides, actinides, extraction, purification

Введение

Рост потребности в редких металлах (актиноиды, лантаноиды и пр.) требует разработки новых эффективных и экологически безопасных методов их извлечения и разделения.

Наиболее перспективными направлениями использования сверхкритических флюидов (СК) флюидов в контексте рассматриваемой тематики является сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ), а также пропитка (импрегнация) материалов функционализирующими добавками с целью получения сорбционных материалов, активных по отношению к целевым металлам.

Экстракцию металлов методом СФЭ проводят в виде солей или хелатных комплексов, растворимых в выбранном флюиде. При использовании CO_2 в качестве лигандов применяют фосфорорганические кислоты и эфиры, диамиды малоновой и дигликолевой кислот, β-дикетоны и пр.

В работе проведён анализ применимости СК флюидов и, в частности, СК CO_2 как альтернативы традиционным растворителям в процессах, связанных с очисткой и выделением редких металлов.

Описание экспериментов

В отписываемом цикле работ показана возможность проведения прямой экстракции Ce(III) и Ce(IV) из водных растворов при помощи смесей на основе CO_2 или трифторметана и трибутилфосфата (ТБФ). Исследованы фазовые равновесия в системе "водный раствор $Ce(NO_3)_3$ – ТБФ" в зависимости от температуры и давления в используемой ячейке с визуальным наблюдением межфазной границы [1].

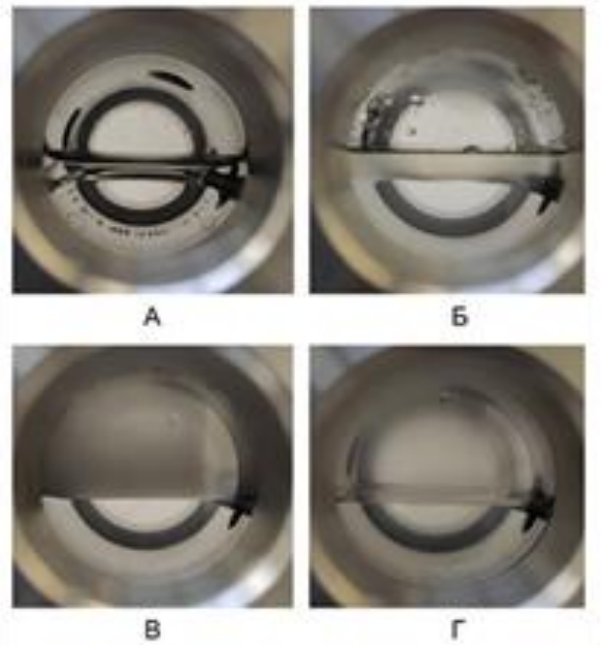


Рис.1. Вид межфазной границы в системе "водный раствор $Ce(NO_3)_3$ – ТБФ", помещённой в смотровую ячейку, при 50°С а) исходная система, атм. давление CO_2; б) 10 МПа CO_2 (наблюдается расширение фазы ТБФ) в) 15 МПа CO_2 (полное смешение ТБФ и CO_2, непрозрачность обусловлена конденсатом водного пара); г) 20 МПа CO_2 (частичное растворение сконденсировавшейся воды)

Далее процесс экстракции Ce(III) из водных растворов при помощи смесей на основе CO_2 и трибутилфосфата был проведен и изучен в условиях противоточной жидкость-«жидкостной» экстракции. В качестве исходного раствора использовали водный азотнокислый $Ce(NO_3)_3$, в качестве экстрагента – раствор ТБФ в СК CO_2.

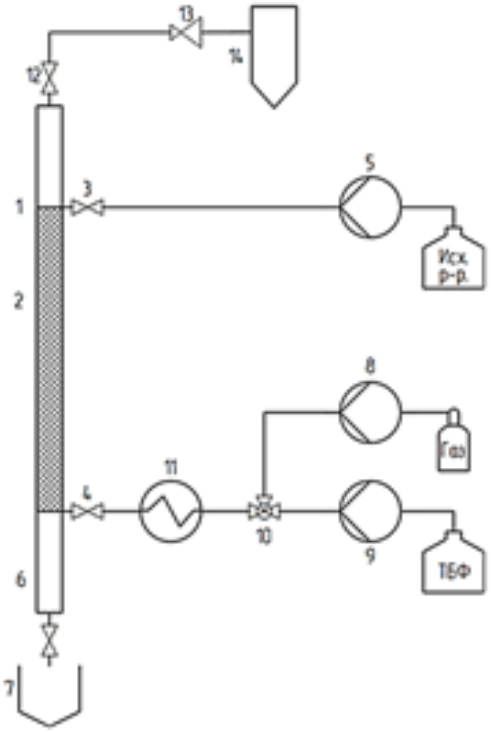


Рис.2. Схема проведения СКФ экстракции Ce(III) из водных растворов с использованием ТБФ в качестве лиганда в противоточном режиме: 1 - термостатируемая колонна; 2 – насадка; 3, 4, 12 – вентили; 5 - жидкостной насос; 6 – зона накопления рафината; 7 - приемная ёмкость; 8, 9 – насосы; 10 – смеситель; 11 – предварительный нагреватель; 13 – регулятор обратного давления; 14 – сепаратор

Аналогично возможность применения СФЭ показана и на примере извлечения Nd(III) при помощи смесей CO_2 – тетраоктилдигликольамид (ТОДГА). Переход к бесфосфатным хелатирующим лигандам – один из современных запросов и развивающихся направлений в извлечении металлов. Как и в случае ТБФ, предварительная часть работы заключалась в исследовании фазовых равновесий в системе ТОДГА- вода (азотнокислый раствор Nd(III) - CO_2 [2,3] .

В обоих случаях, как при извлечении Ce(III) из водных растворов при помощи смесей на основе CO_2 и трибутилфосфата, так и извлечении Nd(III) с использованием системы ТОДГА-CO_2, были получены существенные коэффициенты извлечения металла из раствора.

Однако, несмотря на высокие коэффициенты извлечения металла, простоту отделения растворителя при декомпрессии системы, существует ряд ограничений для масштабирования: относительно высокие давления
CO2, необходимые для полного растворения лиганда (особенно в случае радиоактивных изотопов из-за риска утечки) и дороговизна оборудования.

Другим видом экстракции, широко используемым для извлечения редких металлов, является твердофазная экстракция. Сотрудниками нашей лаборатории предложено использовать флюид как как среду для получения твердофазных экстрагентов (ТВЭКС). Так замена жидких растворителей (метанол, хлористый метилен и пр.) при получении ТВЭКС на основе сверхсшитого полистирола и ТОДГА позволило существенно ускорить процесс, избавиться от стадии сушки и полностью исключить использование токсичных и пожароопасных растворителей [4,5].

Заключение

Из вышеприведённых примеров заметно, что потенциал использования СК флюидов в рамках тематики выделения редких металлов на текущий момент неоспорим. В то же время, в силу особенностей работы в условиях высоких давлений и специфичности оборудования переход от лабораторных масштабов к разработке и промышленному внедрению таких технологий требует продолжения работы.

Список литературы

1. М.О. Костенко, К.Б. Устинович, М.Ю. Синёв, О.О. Паренаго, В.Б. Барановская, Сверхкритическая флюидная экстракция церия из водных растворов с использованием трибутилфосфата в качестве лиганда, // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика № 1 (2022) С. 3-25.

2. M.O. Kostenko, K.B. Ustinovich, M.Yu. Sinev, O.O. Parenago, V.B. Baranovskaya, Supercritical Fluid Extraction of Cerium from Aqueous Solutions Using Tributyl Phosphate as a Ligand, Russ. J. Phys. Chem. B 16 (2022) 1305–1317. https://doi.org/10.1134/S1990793122080103.

3. Ya.I. Zuev, M.O. Kostenko, M.Yu. Sinev, O.O. Parenago, V.B. Baranovskaya, Phase Equilibria in the Nd3+–Water–Nitric Acid–TODGA–CO2 System and Efficiency of Supercritical Fluid Extraction of Neodymium Ions, Russ. J. Phys. Chem. B 17 (2023) 1665–1674. https://doi.org/10.1134/S1990793123080110

4. M. Kostenko, O. Parenago, Adsorption of N,N,N′,N′-Tetraoctyl Diglycolamide on Hypercrosslinked Polysterene from a Supercritical Carbon Dioxide Medium, Molecules 27 (2021) 31.

5. M.O. Kostenko, O.I. Galkina, O.O. Parenago, Solid Extractants Based on Tetraoctyldiglycolamide and Hypercrosslinked Polystyrene: Production in Supercritical Carbon Dioxide, Russ. J. Phys. Chem. B 17 (2023) 1561–1568. https://doi.org/10.1134/S1990793123080031

УДК 66.061

Демкин К.М., Комарова Д.С., Шевченко А.Т., Панфилов В.И.

Влияние параметров сверхкритической экстракции на выход и состав экстрактов плодов облепихи

Демкин Кирилл Максимович – заведующий лабораторией, аспирант кафедры химического и фармацевтического инжиниринга; DemkinChem@yandex.ru;
Комарова Дарья Сергеевна - инженер, аспирант кафедры химического и фармацевтического инжиниринга;
Шевченко Алла Тарасовна - аспирант кафедры биотехнологии;
Панфилов Виктор Иванович – д.т.н., заведующий кафедрой биотехнологии;
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9. Электронная почта для переписки: DemkinChem@yandex.ru

Исследовано влияние давления, температуры и содержания этанола на извлечение каротиноидов и полифенолов из плодов облепихи сверхкритическим диоксидом углерода. Получены регрессионные уравнения выходов экстракта и целевых компонентов, а также селективности экстракции полифенолов относительно каротиноидов. Показано, что содержание этанола оказывает наибольшее влияние на исследуемые показатели, а эффект температуры изменяется в зависимости от количества добавленного этанола. Анализ коэффициентов регрессии показывает возможность направленного изменения состава экстракта подбором условий процесса.
Ключевые слова: облепиха, сверхкритическая экстракция, каротиноиды, полифенолы, этанол.

Effect of supercritical extraction parameters on the yield and composition of sea buckthorn fruit extracts

Demkin K.M., Komarova D.S., Shevchenko A.T., Panfilov V.I.
Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The effects of pressure, temperature, and ethanol content on the extraction of carotenoids and polyphenols from sea buckthorn fruits using supercritical carbon dioxide were investigated. Regression equations were obtained for the total extract yield, the yields of the target compounds, and the extraction selectivity of polyphenols relative to carotenoids. Ethanol content was shown to have the greatest influence on the investigated responses, while the effect of temperature varied depending on the amount of ethanol added. Analysis of the regression coefficients indicates that the extract composition can be purposefully adjusted by selecting appropriate process conditions.
Keywords: sea buckthorn, supercritical extraction, carotenoids, polyphenols, ethanol.

Введение

Сверхкритическая флюидная экстракция позволяет изменять растворяющую способность среды за счёт варьирования давления, температуры и содержания сорастворителя. Диоксид углерода преимущественно извлекает липофильные вещества, а введение этанола расширяет круг извлекаемых компонентов в сторону более полярных соединений [1, 2]. Такой подход представляет интерес для переработки растительного сырья, содержащего несколько групп биологически активных веществ, и получения экстрактов с регулируемым составом.

Плоды облепихи (Hippophae rhamnoides L.) содержат каротиноиды и фенольные соединения с различной полярностью [3]. В научно-исследовательской литературе представлены работы по сверхкритической экстракции масла из плодов и биологически активных компонентов из семян облепихи [4, 5]. Для направленного получения экстрактов необходимо оценивать не только общий выход, но и соотношение извлекаемых групп веществ.

Совместное изменение давления, температуры и содержания сорастворителя может приводить к различному изменению растворимости соединений с отличающейся полярностью. Поэтому оценка влияния каждого фактора по отдельности не всегда позволяет предположить состав получаемого экстракта. Применение многофакторного планирования эксперимента и регрессионного анализа позволяет учитывать совместное влияние условий проведения процесса и выделять области параметров, благоприятных для преимущественного извлечения различных групп компонентов [1, 2].

Цель работы состояла в количественной оценке индивидуального и совместного влияния давления, температуры и содержания этанола на выходы экстракта, каротиноидов и полифенолов из плодов облепихи, а также в установлении возможности регулировать относительное извлечение этих групп соединений.

Материалы и методы

Использовали плоды облепихи, собранные в Ульяновской области. Сырьё сушили при 50°C в течение 48 ч и измельчали до размера частиц 0,5 - 1 мм. Остаточная влажность составляла 3 масс. %. Экстрагентом служил диоксид углерода чистотой 99,99 %, сорастворителем - этанол концентрацией 96 об. %. В экстрактор высокого давления объёмом 50 мл загружали 10 г подготовленного сырья.

Экстракцию проводили 90 мин при расходе диоксида углерода 1 кг/ч. Этанол непрерывно вводили в поток отдельным насосом в количестве 0, 10 или 20 масс.% относительно расхода диоксида

углерода. Давление составляло 12, 16 или 20 МПа, температура - 40, 50 или 60 °С. Экстракт собирали при атмосферном давлении после дросселирования потока через обогреваемый игольчатый вентиль. Технологическая схема экспериментальной установки приведена на рисунке 1.

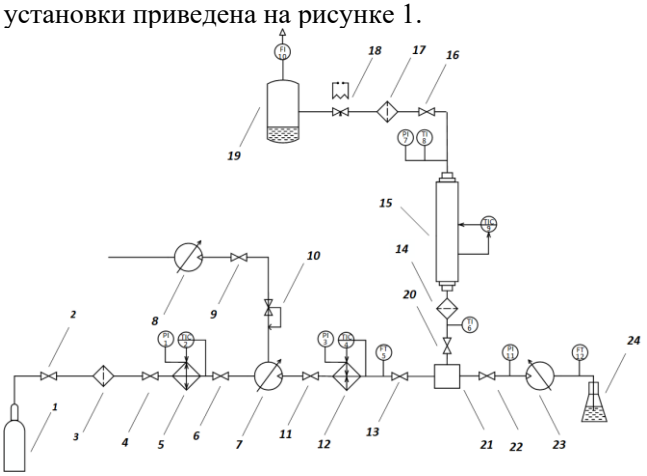


Рис. 1. Технологическая схема экспериментальной установки для сверхкритической флюидной экстракции с непрерывной подачей этанола.

Исследование проводили по полному факторному плану 3^3. План включал 27 сочетаний факторов; центральную точку воспроизводили трижды, общее число опытов составило 29. Кодированные факторы определяли выражениями: A = (w - 10)/10; B = (P - 16)/4; и C = (T - 50)/10; где w - содержание этанола, масс. % относительно расхода диоксида углерода; P - давление, МПа; T - температура, °С.

Общий выход экстракта определяли гравиметрически после сушки при 50°С в течение 24 ч. Для спектрофотометрического анализа экстракты растворяли или разбавляли этанолом, затем центрифугировали при 3000 об/мин в течение 5 мин. Суммарное содержание каротиноидов определяли на спектрофотометре Unico 2804 при 450 нм с использованием удельного коэффициента поглощения $E^{1\%}_{1см}$ = 2620 [6]. Полифенолы определяли методом Фолина-Чокальтеу при 765 нм с калибровкой по галловой кислоте [7].

Выходы общего экстракта Y_1, каротиноидов Y_2 и полифенолов Y_3 рассчитывали относительно массы загруженного сырья (формула 1):

$$Y_i = (m_i / m_0) \cdot 100\ \%. \quad (1)$$

где m_i - масса экстракта или соответствующих компонентов, г; m_0 - масса загруженного сырья, г. Для полифенолов результат выражали в эквивалентах галловой кислоты.

Относительное извлечение характеризовали эмпирическим отношением $R_{p/c} = Y_3/Y_2$. Его увеличение отражает рост относительного вклада полифенолов, снижение - каротиноидов. Для регрессионного анализа для удобства использовали $\ln(R_{p/c})$. Значимые члены регрессии отбирали методом последовательного исключения при уровне значимости 0,05 с сохранением вида регрессинного уравнения. Рассматривали линейные, квадратичные зависимости и уравнения с парными взаимодействиями факторов.

Результаты и их обсуждение

Регрессионный анализ полного массива результатов показал различие зависимостей выходов экстракта, каротиноидов, полифенолов и их соотношения от параметров процесса.

Общий выход экстракта и выход каротиноидов описывались сокращёнными квадратичными уравнениями, выход полифенолов - уравнением с парными взаимодействиями, а $\ln(R_{p/c})$ - линейной зависимостью. Получены следующие уравнения в кодированных переменных (формулы 2-5):

$$Y_1 = 23{,}40 + 11{,}82A + 4{,}63B - 1{,}13C + 2{,}15AC - 4{,}22A^2 + 1{,}51B^2; \quad (2)$$

$$Y_2 = 0{,}0257 + 0{,}0115A + 0{,}0053B - 0{,}0020C + 0{,}0033AC - 0{,}0052A^2; \quad (3)$$

$$Y_3 = 0{,}3828 + 0{,}3143A - 0{,}0218B + 0{,}1140C - 0{,}0398AB + 0{,}1123AC; \quad (4)$$

$$\ln(R_{p/c}) = 2{,}66 + 0{,}3900A - 0{,}3249B + 0{,}3541C. \quad (5)$$

Скорректированные коэффициенты детерминации уравнений (2)-(5) составили 0,973; 0,921; 0,953 и 0,834, прогнозируемые - 0,959; 0,895; 0,950 и 0,797 соответственно. Все уравнения статистически адекватны. Наиболее высокие значения коэффициентов детерминации получены для общего выхода экстракта, а наиболее низкие - для $\ln(R_{p/c})$.

Сопоставление коэффициентов регрессии показывает, что наиболее выраженное влияние на исследуемые отклики оказывает содержание этанола. Для общего выхода экстракта и выхода каротиноидов увеличение содержания сорастворителя и давления в целом сопровождалось ростом отклика, тогда как влияние температуры зависело от состава экстракционной среды. Наличие взаимодействия AC указывает, что изменение температуры следует оценивать совместно с содержанием этанола, а не как независимый фактор.

Нелинейные члены в уравнениях общего выхода и каротиноидов показывают, что эффект увеличения содержания этанола не остаётся постоянным во всём исследованном диапазоне. Это согласуется с изменением растворяющей способности смешанной среды и различной растворимостью компонентов растительной матрицы [1, 2].

Для полифенолов наиболее заметным было положительное влияние содержания этанола и температуры. Взаимодействия факторов в регрессионном уравнении (4) показывают, что влияние давления и температуры изменяется при варьировании доли сорастворителя. Поэтому для этой группы соединений корректнее рассматривать область параметров в целом, а не влияние каждого параметра изолированно.

Уравнение отношения выходов показывает общую направленность изменения состава экстракта: увеличение содержания этанола и температуры смещает относительное извлечение в сторону полифенолов, тогда как повышение давления увеличивает относительный вклад каротиноидов. Таким образом, режим, обеспечивающий максимальный общий выход, не обязательно соответствует преимущественному извлечению выбранной группы веществ.

При рассмотрении уравнений абсолютных выходов и отношения компонентов важно учитывать, что эти отклики характеризуют разные стороны процесса. Общий выход отражает суммарное количество извлечённого вещества, тогда как выходы каротиноидов и полифенолов позволяют оценить извлечение отдельных групп веществ. Отношение R_p/c использовано как дополнительный показатель, позволяющий сопоставлять изменение относительного вклада в экстракт каждой из групп веществ. Поэтому выбор рациональных параметров процесса зависит от того, какой из откликов является приоритетным для конкретной технологической задачи.

Полученные зависимости могут использоваться для выбора условий процесса в пределах исследованного диапазона факторов. При этом регрессионные уравнения носят эмпирический характер и описывают совокупный результат процесса растворения и массообмена.

Заключение

Получены регрессионные уравнения общего выхода экстракта, выходов каротиноидов и полифенолов, а также логарифма отношения выхода полифенолов к выходу каротиноидов. Содержание этанола оказывает определяющее влияние на исследуемые отклики. Показано, что влияние температуры на выход компонентов изменяется в зависимости от содержания этанола. Для полифенолов влияние давления также зависит от содержания этанола. Установлено, что увеличение общего выхода не обязательно соответствует преимущественному извлечению каротиноидов или полифенолов. Полученные уравнения могут быть использованы при выборе режимов проведения сверхкритической экстракции для направленного извлечения целевых групп веществ и регулирования состава экстракта.

Благодарность и финансирование

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

Список литературы

1. Brunner G. Supercritical fluids: technology and application to food processing // Journal of Food Engineering. 2005. Vol. 67, no. 1–2. P. 21–33. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2004.05.060.

2. Radzali S.A., Markom M., Saleh N.M. Co-solvent selection for supercritical fluid extraction (SFE) of phenolic compounds from Labisia pumila // Molecules. 2020. Vol. 25, no. 24. Art. 5859. DOI: 10.3390/molecules25245859.

3. Wang Z., Zhao F., Wei P., Chai X., Hou G., Meng Q. Phytochemistry, health benefits, and food applications of sea buckthorn (Hippophae rhamnoides L.): A comprehensive review // Frontiers in Nutrition. 2022. Vol. 9. Art. 1036295. DOI: 10.3389/fnut.2022.1036295.

4. Xu X., Gao Y., Liu G., Wang Q., Zhao J. Optimization of supercritical carbon dioxide extraction of sea buckthorn (Hippophae thamnoides L.) oil using response surface methodology // LWT — Food Science and Technology. 2008. Vol. 41, no. 7. P. 1223–1231. DOI: 10.1016/j.lwt.2007.08.002.

5. Kagliwal L.D., Patil S.C., Pol A.S., Singhal R.S., Patravale V.B. Separation of bioactives from seabuckthorn seeds by supercritical carbon dioxide extraction methodology through solubility parameter approach // Separation and Purification Technology. 2011. Vol. 80, no. 3. P. 533–540. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.06.008.

6. Silva J.V.M., Santos A.S., Pereira G.A., Chisté R.C. Ultrasound-assisted extraction using ethanol efficiently extracted carotenoids from peels of peach palm fruits (Bactris gasipaes Kunth) without altering qualitative carotenoid profile // Heliyon. 2023. Vol. 9, no. 4. Art. e14933. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e14933.

7. Nikolaeva T.N., Lapshin P.V., Zagoskina N.V. Method for determining the total content of phenolic compounds in plant extracts with Folin–Denis reagent and Folin–Ciocalteu reagent: Modification and comparison // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2022. Vol. 48, no. 7. P. 1519–1525. DOI: 10.1134/S1068162022070214.

УДК 544.122.3:543.544.19

Калинушкин М.В., Чуркин М.И., Базарнова Н.Г.

СФХ-анализ энантиоразделения напроксена на хиральных сорбентах с иммобилизированными полимерами амилозы

Калинушкин Михаил Владиславович – студент 4 курса кафедры органической химии;
mishayil2004@gmail.com
Чуркин Максим Игоревич – старший преподаватель, аспирант кафедры органической химии;
Базарнова Наталья Григорьевна – д.х.н., профессор кафедры органической химии;
ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», Россия, г. Барнаул, пр. Красноармейский, д. 90, 656049.

В работе исследовано энантиомерное разделение нестероидной противовоспалительной субстанции напроксена на хиральных сорбентах с привитыми полимерами амилозы методом сверхкритической флюидной хроматографии. Проведено сравнение эффективности энантиоразделения по параметрам: время удерживания энантиомеров, степень разделения, селективность, коэффициенты симметричности. Установлено, что при использовании в качестве со-растворителя метанола разделение в базовую линию энантиомеров напроксена достигается как на сорбенте ChiralPak IA, так и на сорбенте ChiralPak IG. Наибольшей эффективностью энантиоразделения напроксена обладает сорбент ChiralPak IG.
Ключевые слова: сверхкритическая флюидная хроматография, напроксен, хиральность, метанол, энантиоразделение.

SFC-analysis of naproxen enantioseperation on chiral sorbents with immobilized amylose polymers

Kalinushkin M.V., Churkin M.I., Bazarnova N.G.
Altai State University, Barnaul, Russia

The study investigates the enantiomeric separation of the non-steroidal anti-inflammatory substance naproxen using supercritical fluid chromatography on chiral stationary phases with immobilized amylose polymers. The enantioseparation efficiency was compared using parameters: retention times of enantiomers, resolution, selectivity, and symmetry factors. It was found that when methanol is used as a co-solvent, baseline separation of naproxen enantiomers was achieved on both ChiralPak IA and ChiralPak IG stationary phases. The ChiralPak IG sorbent demonstrated the highest efficiency for the enantioseparation of naproxen.
Keywords: supercritical fluid chromatography, naproxen, chirality, methanol, enantioseparation.

Введение

В настоящее время растет потребность в быстрых и эффективных способах хирального разделения в аналитическом и препаративном масштабе фармацевтических субстанций, имеющих оптические изомеры, отличающиеся биологической активностью. Подавляющее количество фармацевтических субстанций, имеющих в своем составе хиральный центр, производятся в виде смеси энантиомеров, один из которых в лучшем случае не несет никакой биологической активности, а в худшем – может оказывать негативное воздействие на различные системы организма. Проблему энантиомерной чистоты можно решить еще на стадии производства субстанции и применять методы асимметрического синтеза, которые в свою очередь увеличивают себестоимость производства и требуют использования крайне неэкологичных катализаторов и растворителей, требующих утилизации. Однако, метод сверхкритической флюидной хроматографии способен решить данную проблему более экологичным и дешевым способом, не меняя основных технологических стадий производства фармацевтической субстанции.

Сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ) – хроматографический метод анализа, основным отличием которого является использование в качестве основного компонента подвижной фазы доиксида углерода в сверхкритическом флюидном состоянии. Основным отличием сверхкритического диоксида углерода от классических подвижных фаз жидкостной хроматографии является сочетание высокой диффузии как у газов, способствующей более беспрепятственному прохождению подвижной фазы через сорбент, и высокая растворяющая способность, свойственная жидким подвижным фазам. Кроме того, СФХ не подразумевает использования большого количества токсичных растворителей, повышающих себестоимость анализа или препаративной очистки. Использование диоксида углерода в качестве основного компонента подвижной фазы не только снижает себестоимость, но и является перспективным направлением развития «зеленой химии».

Напроксен – нестероидный противовоспалительный препарат, являющийся производным пропионовой кислоты. Данный препарат используется для лечения различных состояний и симптомов, вызванных чрезмерным воспалением, таких как боль и лихорадка (напроксен обладает жаропонижающими свойствами в дополнение к его противовоспалительной активности) [1]. Терапевтическое действие оказывает (S)-энантиомер напроксена который проявляет более высокое сродство к циклооксигеназе (ЦОГ), в то время как (R)-напроксен гепатотоксичен и

оттотоксичен [2]. Напроксен был открыт более 50 лет назад, но асимметрические подходы к его синтезу все еще разрабатываются, и они должны быть подкреплены современными хиральными аналитическими и препаративными методами разделения. Один из которых – это сверхкритическая флюидная хроматография.

Основным аспектом энантиоразделения рацемических смесей методом СФХ является выбор неподвижной фазы для анализа. Ранее нами была исследована возможность хирального СФХ-разделения энантиомеров напроксена на силикагелевом сорбенте, модифицированном хиральным селектором на основе трис-(3,5-дихлорфенилкарбамат) целлюлозы ChiralPak IC [3]. В результате, наиболее оптимальное разделение происходит при скорости потока – 4 мл/мин и содержании метанола – 4 %. Степень разделения R_S = 2.30±0.03; селективность α = 1.12±0.01; время анализа около 11 минут. Однако, как отмечено в большом количестве научных работ, относительно хирального разделения производных пропионовой кислоты различными хроматографическими методами предпочтение отдается неподвижным фазам на основе амилозы.

Методическая часть

Исследования проводили с рацемической смесью напроксена (SynZeal, Китай) на полупрепартивном сверхкритическом флюидном хроматографе Investigator (Waters, США). В ходе хроматографического анализа изучали эффективность следующих неподвижных фаз: силикагель, модифицированный иммобилизованным хиральным селектором на основе трис-(3-хлор-5-метилфенилкарбамата) амилозы (ChiralPak IG, 150×4.6 мм; 5 мкм) и силикагель, модифицированный хиральным селектором на основе иммобилизованной трис-(3,5-диметил-фенилкарбамат) амилозы ChiralPak IA (250x4.6; 5 мкм).

Подвижная фаза состояла из диоксида углерода (ГОСТ 8050-85), который находился в субкритическом/сверхкритическом состоянии, и метанола (квалификации «ос.ч.», Sigma-Aldrich, США, 99.9 %) в качестве со-растворителя. В ходе хроматографических исследований варьировали параметры скорости потока (мл/мин) и содержания со-растворителя в подвижной фазе (%), поддерживая постоянными температуру 30 °C и давление 120 бар. Детектирование осуществляли при длине волны 230 нм. Концентрация фармацевтической субстанции напроксена в метаноле составляла 0.5 мг/мл.

Экспериментальная часть

Для исследованных сорбентов зафиксированы следующие закономерности при увеличении содержания со-растворителя метанола в подвижной фазе: сокращение времен удерживания энантиомеров; уменьшение значений селективности и степени разделения. При увеличении скорости потока подвижной фазы: уменьшение времен удерживания энантиомеров; снижение значений степени разделения; неизменность значений параметра селективности.

При исследовании сорбента ChiralPak IA отмечена достаточная селективность относительно энантиомеров напроксена (таблица 1). Условия, при которых удалось достичь оптимального разделения, зафиксированы следующие: скорость потока подвижной фазы – 5 мл/мин; содержание метанола в подвижной фазе – 10 %. При данных условиях анализа получены следующие хроматографические параметры: степень разделения R_S = 2.70±0.02; селективность α = 1.11±0.01. Время анализа составило 4 минуты; наблюдалась оптимальная форма пиков, поскольку коэффициенты симметричности соответствуют рекомендуемого диапазону [4]: A_{S1} = 1.06±0.01 и A_{S2} = 1.17±0.01 (рис. 1).

Таблица 1. Результаты хроматографического разделения рацемической смеси напроксена с использованием метанола на сорбенте ChiralPak IA

Скорость потока	Содержание со-растворителя	Времена удерживания, мин	Rs	α	As
3 мл/мин	10 %	5.03±0.01 и 5.60±0.01	2.96±0.02	1.11±0.01	1.36±0.01 и 1.27±0.01
	12 %	4.29±0.01 и 4.72±0.01	2.61±0.02	1.10±0.01	1.25±0.01 и 1.12±0.01
4 мл/мин	6 %	6.36±0.01 и 7.18±0.01	3.24±0.03	1.13±0.01	1.30±0.01 и 1.34±0.01
	8 %	4.60±0.01 и 5.16±0.01	3.03±0.03	1.12±0.01	1.21±0.01 и 1.29±0.01
	10 %	3.68±0.01 и 4.10±0.01	2.80±0.02	1.11±0.01	1.15±0.01 и 1.25±0.01
5 мл/мин	6 %	4.93±0.01 и 5.58±0.01	3.16±0.03	1.13±0.01	1.14±0.01 и 1.21±0.01
	8 %	3.61±0.01 и 4.05±0.01	2.97±0.03	1.12±0.01	1.05±0.01 и 1.14±0.01
	10 %	2.91±0.01 и 3.23±0.01	2.70±0.02	1.11±0.01	1.06±0.01 и 1.17±0.01
	12 %	2.48±0.01 и 2.74±0.01	2.51±0.02	1.11±0.01	1.21±0.01 и 1.06±0.01
6 мл/мин	6 %	4.01±0.01 и 4.53±0.01	2.96±0.03	1.13±0.01	1.08±0.01 и 1.12±0.01

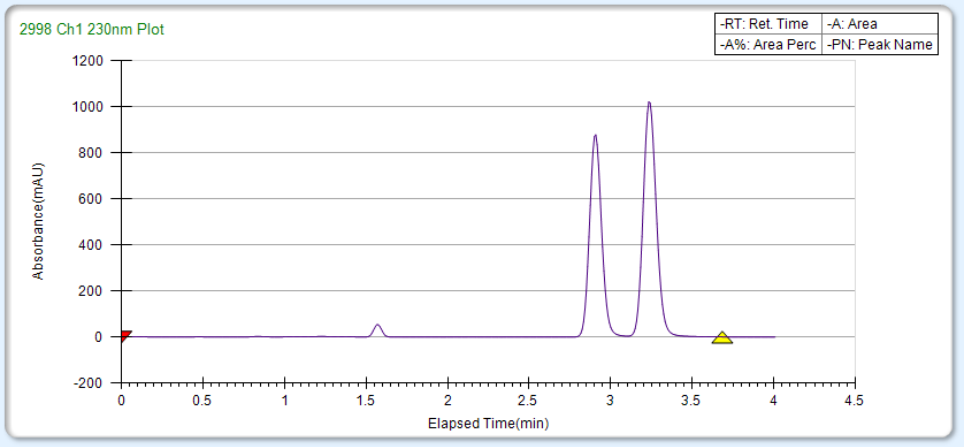


Рис. 1. Хроматограмма хирального разделения рацемической смеси напроксена при оптимальных условиях (сорбент – ChiralPak IA).

Наибольшей селективностью обладает сорбент ChiralPak IG (табл. 2). Наиболее оптимальные условия проведения анализа: скорость потока – 6 мл/мин; содержание метанола в подвижной фазе – 10 %. В результате, достигнуты следующие хроматографические параметры: степень разделения R_S = 4.98±0.03; селективность α = 1.34±0.01; наблюдается оптимальная форма пиков – A_{S1} = 1.18±0.01 и A_{S2} = 1.13±0.01 (рис. 2). Общее время анализа – около 4 минут.

Таблица 2. Результаты хроматографического разделения рацемической смеси напроксена с использованием метанола на сорбенте ChiralPak IG

Скорость потока	Содержание со-растворителя	Времена удерживания, мин	Rs	α	As
3 мл/мин	10 %	5.48±0.01 и 7.36±0.01	6.18±0.03	1.34±0.01	1.26±0.01 и 1.24±0.01
5 мл/мин	8 %	4.22±0.01 и 5.78±0.01	5.79±0.03	1.37±0.01	1.15±0.01 и 1.19±0.01
	10 %	3.22±0.01 и 4.32±0.01	5.36±0.03	1.34±0.01	1.12±0.01 и 1.19±0.01
	12 %	2.62±0.01 и 3.45±0.01	4.71±0.02	1.32±0.01	1.14±0.01 и 1.19±0.01
6 мл/мин	8 %	3.48±0.01 и 4.78±0.01	5.21±0.03	1.37±0.01	1.18±0.01 и 1.16±0.01
	10 %	2.66±0.01 и 3.58±0.01	4.98±0.03	1.34±0.01	1.18±0.01 и 1.13±0.01
	12 %	2.17±0.01 и 2.85±0.01	4.39±0.02	1.32±0.01	1.10±0.01 и 1.17±0.01
7 мл/мин	6 %	4.22±0.01 и 5.94±0.01	5.66±0.03	1.41±0.01	1.14±0.01 и 1.17±0.01
	8 %	2.93±0.01 и 4.02±0.01	5.10±0.03	1.37±0.01	1.07±0.01 и 1.18±0.01
	10 %	2.26±0.01 и 3.02±0.01	4.51±0.03	1.34±0.01	1.09±0.01 и 1.19±0.01
	12 %	1.85±0.01 и 2.43±0.01	4.12±0.02	1.32±0.01	1.11±0.01 и 1.14±0.01

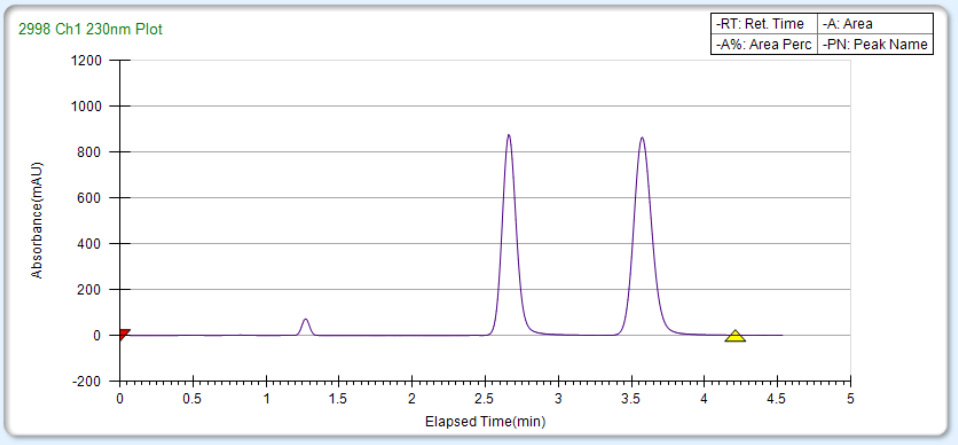


Рис. 2. Хроматограмма хирального разделения рацемической смеси напроксена при оптимальных условиях (сорбент – ChiralPak IG).

В случае уменьшения содержания метанола в подвижной фазе (до 8 %) и сокращении скорости потока (5 мл/мин) наблюдалось более эффективное разделение энантиомеров напроксена, но за большее время анализа: R_S = 5.79±0.03; α = 1.37±0.01; времена удерживания составили t_{R1} = 4.22±0.01 мин и t_{R2} = 5.78±0.01 мин. Симметричность пиков остается оптимальной. В данном случае, при масштабировании, технология будет иметь меньшую эффективность.

Заключение

В результате исследования, можно сделать вывод – силикагелевый сорбент, модифицированным хиральным селектором на основе иммобилизованной трис-(3-хлор-5-метилфенилкарбамат) амилозы, ChiralPak IG является наиболее селективным по отношению к рацемической смеси напроксена в условиях СФХ с применением со-растворителя метанола. Полученные экспериментальные данные подтверждают высокую эффективность выбранного сорбента для разделения энантиомеров напроксена, продемонстрировавшего максимальные значения как селективности, так и степени разделения в идентичных хроматографических условиях при оптимальной симметричности пиков по сравнению с альтернативными неподвижными фазами.

Список литературы

1. Todd P.A., Clissold S.P. Naproxen A Reappraisal of its Pharmacology, and Therapeutic Use in Rheumatic Diseases and Pain States // Drugs. 1990. Vol. 40 (№ 1). p. 91–137.

2. Bou-Abdallah F., Sprague S.E., Smith B.M., Giffune T.R. Binding thermodynamics of Diclofenac and Naproxen with human and bovine serum albumins: A calorimetric and spectroscopic study // The Journal of Chemical Thermodynamics. 2016. Vol. 103. p. 299–309.

3. Калинушкин М.В., Чуркин М.И., Базарнова Н.Г. СФХ-анализ субстанции рацемизированного напроксена на силикагелевом сорбенте, модифицированном хиральным селектором на основе целлюлозы // Сборник материалов X Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Химические проблемы современности». Донецк: ДонНУ, 2026. с. 310–313.

4. Государственная фармакопея РФ XV изд. Том I. ОФС. 1.2.1.2.0001 «Хроматография» [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://femb.ru/femb/pharmacopea.php. (дата обращения: 27.09.2026).

УДК 544.7

Эльманович И.В.

Особенности использования сверхкритического растворителя в процессах создания и преобразования функциональных материалов: физико-химические основы и масштабирование

Эльманович Игорь Владимирович – руководитель департамента управления проектами НИОКР;
elmanovich_iv@niik.ru
АО «Научно-исследовательский и проектный институт карбамида»,
Россия, Москва, 115114, Кожевническая ул., д. 7, стр. 1.

Рассмотрены физико-химические особенности использования СК CO_2 для получения и модификации функциональных материалов. Показаны преимущества сверхкритической среды при нанесении полимерных покрытий и получении наночастиц Рассмотрены подходы к формированию высокопористых материалов непосредственно в СК CO_2. Обсуждаются возможности масштабирования разработанных процессов.
Ключевые слова: сверхкритический диоксид углерода, функциональные материалы, полимерные покрытия, наночастицы, высокопористые материалы.

SUPERCRITICAL CO_2 IN FUNCTIONAL MATERIALS: PHYSICOCHEMICAL FUNDAMENTALS AND SCALE UP.

I.V. Elmanovich
JSC Research and Design Institute of Urea (NIIK)
115114 Russian Federation, Moscow, Kozhevnicheskaya st., 7, building 1.
The physicochemical features of supercritical CO_2 in the preparation and modification of functional materials are discussed. The advantage of supercritical media for polymer coating deposition and nanoparticle formation are demonstrated. Approaches to the formation of highly porous materials directrly in supercritical CO2 are presented. The scale-up potential of the developed process is discussed.
Keywords: supercritical carbon dioxide, functional materials, polymer coatings, nanoparticles, highly porous materials.

Сверхкритический диоксид углерода (СК CO_2) широко рассматривается в качестве перспективной среды для синтеза и модификации функциональных материалов. При этом преимущества его использования определяются не только такими общими характеристиками, как отсутствие токсичности, доступность и возможность полного удаления после завершения процесса, но прежде всего специфическим сочетанием физико-химических свойств СК CO_2. В связи с этим принципиальное значение имеет установление того, какие именно свойства СК CO_2 определяют преимущества его применения в тех или иных процессах получения и модификации функциональных материалов. В настоящем докладе этот подход рассмотрен на примере нескольких классов полимерных и неорганических материалов: фторированных полимеров, наночастиц металлов и оксидов металлов, а также аэрогелей различной химической природы.

Растворимость фторированных (со)полимеров в СК CO_2 позволят проводить их гомогенный синтез непосредственно в сверхкритической среде, что представляет отдельный интерес с точки зрения экологичности такого процесса. При этом растворы таких (со)полимеров могут быть использованы для последующего нанесения функциональных покрытий на различные подложки, в том числе с развитой поверхностью. В работе отдельно рассмотрен процесс осаждения покрытий на волокна текстильного материала применительно к созданию функциональных покрытий с низкой поверхностной энергией и высокой адгезией. Сравнение морфологии покрытий, нанесенных из жидкой и сверхкритической сред, ярко иллюстрирует преимущества, которые дает в этом процессе отсутствие капиллярных сил. Действительно, в случае нанесения покрытия из жидкой среды, наблюдаются характерные дефекты, возникающие на стадии ухода растворителя под действием капиллярных сил, тогда как осаждение из СК CO_2 приводит к равномерному покрытию каждого отдельного волокна ткани модифицирующим агентом. В работе также показано, что при нанесении сополимеров в присутствии дифункционального сшивающего агента за счет возникновения ковалентных сшивок удается существенно повысить адгезию покрытий к волокнам ткани. Представленный подход к нанесению функциональных покрытий в работе расширен с включением микросфер сшитых фосфазенов и олигомерных циклофосфазенов [1-3].

Описанные преимущества СК CO_2, связанные с отсутствием капиллярных сил, в докладе также иллюстрируются на примере создания композитных материалов на основе наночастиц металлов в процессе реактивного осаждения из сверхкритического флюида. Показано, что

растворимые в СК CO2 металлорганические соединения могут быть равномерно нанесены на поверхность химически инертных подложек с последующим формированием наночастиц металлов – причем достижимая однородность нанесения прекурсора, даже на атомарно-гладких инертных поверхностях, ведет к равномерному формированию наночастиц.

Особое значения свойства СК CO_2 приобретают при получении и модификации высокопористых материалов. Известно, что наиболее эффективным подходом к получению таких уникальных материалов как аэрогели является именно их сушка в сверхкритическом флюиде – процесс, при котором жидкий растворитель геля замещается сверхкритическим, который затем переводится в газообразное состояние в процессе изотермического расширения. Одним из препятствий к широкому распространению аэрогелей является времязатратный многостадийный и многокомпонентный синтез, необходимый для их создания. Отдельный интерес представляют процессы, при котором трехмерная сетка аэрогеля образуется непосредственно в сверхкритической среде. В качестве таких процессов в докладе рассмотрено образование сшитых трехмерных кремнийорганических структур в реакции гидросилилирования в СК CO_2 [4], формирование наночастиц и аэрогелей оксидов металлов при термохимической деструкции карбонилов металлов в обогащенном кислородом СК CO_2 [5], а также процесс формирования гибридных углеродных аэрогелей, в порах которых происходит формирование аэрогелей оксидов марганца [6].

Список литературы

1. Zefirov V.V., Lubimtsev N.A., Stakhanov A.I., Elmanovich I.V., Kondratenko M.S., Lokshin B.V., Gallyamov M.O., Khokhlov A.R. Durable crosslinked omniphobic coatings on textiles via supercritical carbon dioxide deposition // Journal of Supercritical Fluids, – 2018. – Vol. 133. – P. 30–37.

2. Liubimtsev N., Deniz A., Elmanovich I., Gallyamov M., Pich A. Morphology and properties of flame retardant superhydrophobic polymer coatings deposited on cotton fabrics from supercritical CO2 // ACS Applied Polymer Materials. – 2020 – Vol. 2. – № 7. – P. 2919–2926.

3. Stakhanov A. I., Elmanovich I. V., Kravchenko E. I., Khakina E. A., Pavlov A. A., Kharitonova E. P., Lokshin B. V., Gallyamov M. O. New fluorinated cyclophosphazenes: synthesis, properties, applications // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. – 2023. – Vol. 198. – P. 321–329.

4. Elmanovich I. V., Pryakhina T. A., Vasil'ev V. G., Gallyamov M. O., Muzafarov A. M. A study of the hydrosilylation approach to a one-pot synthesis of silicone aerogels in supercritical CO_2 // Journal of Supercritical Fluids, – 2018. – Vol. 133. – P. 512–518.

5. Elmanovich I.V., Zefirov V.V., Glotov I.D., Sizov V.E., Kharitonova E.P., Korlyukov A.A., Pastukhov A.V., Gallyamov M.O. Morphology study of metal oxide nanoparticles and aerogels produced via thermal decomposition of metal carbonyls in supercritical carbon dioxide // Journal of Nanoparticle Research. – 2021. – Vol. 23. – № 95.

6. Chernov V.I., Zefirov V.V, Pastukhov A.V, Elmanovich I.V. Composite carbon aerogels containing manganese oxide: synthesis via thermo-oxidative decomposition of Mn2(CO)10 in supercritical CO2 // INEOS OPEN. – 2023. – Т. 2. – № 1. – С. 27–33

УДК 544.773.4

Сюе Яньжу, Попова А.А., Голубева Е.Н.

Импрегнация поликапролактона спиновым зондом 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил в среде сверхкритического диоксида углерода

Сюе Яньжу – аспирант 2-го года обучения кафедры химической кинетики; xyr990106@163.com
Попова Анастасия Александровна – младший научный сотрудник кафедры химической кинетики; nas.popova.04@gmail.com
Голубева Елена Николаевна – д.х.н., профессор кафедры химической кинетики; legol@mail.ru
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

В данной работе проведена импрегнация поликапролактона стабильным нитроксильным радикалом 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксилом в среде сверхкритического диоксида углерода. Методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) установлено влияние параметров импрегнации (T, P) на равномерность распределения допанта по образцу. Определено влияние параметров состояния среды на структуру пористых матриксов (размер и форму пор).
Ключевые слова: сверхкритический диоксид углерода, поликапролактон, импрегнация, электронный парамагнитный резонанс.

Polycaprolactone impregnation with a 2,2,6,6-tetramethyl-4-oxopiperidine-1-oxyl spin probe in supercritical carbon dioxide

Xue Yanru, Popova A.A., Golubeva E.N.
Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, 119991, Moscow, Leninskie Gory 1, building 3

In this work, the impregnation of the stable nitroxyl radical 2,2,6,6-tetramethyl-4-oxopiperidine-1-oxyl into the matrix of polycaprolactone in a medium of supercritical carbon dioxide was carried out. The effect of the impregnation parameters (T, P) on the uniformity of the dopant distribution over the sample has been established by electron paramagnetic resonance spectroscopy. The influence of the parameters of the state of the medium on the structure of porous matrices (size, shape of pores) is determined.
Keywords: supercritical carbon dioxide, polycaprolactone, impregnation, electron paramagnetic resonance.

Введение

Поликапролактон (ПКЛ) представляет собой полукристаллический алифатический полиэфир, широко применяемый в качестве биодеградируемого материала для создания имплантатов и систем доставки лекарственных веществ. Низкая температура стеклования (около −60 °C) определяет его способность к пластификации в среде сверхкритического диоксида углерода (ск-CO_2) при умеренных температурах. Сверхкритический CO_2 является эффективным пластификатором для ПКЛ: его сорбция полимером сопровождается значительным снижением температуры плавления, что позволяет проводить вспенивание и импрегнацию функциональными молекулами в мягких условиях [1].

Импрегнация полимерных матриц биологически активными соединениями в среде ск-CO_2 представляет собой экологически чистую альтернативу традиционным методам, основанным на использовании органических растворителей. В качестве модельного объекта для количественного контроля процесса импрегнации удобно использовать стабильные нитроксильные радикалы, регистрируемые методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с высокой чувствительностью. Ранее метод спинового зонда успешно применялся для изучения импрегнации полиметилметакрилата и полилактида спиновым зондом TEMPONE (2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил) в суб- и сверхкритическом CO_2 (рис. 1) [2]. Показано, что при 196 бар и 307 К молекулы TEMPONE проникают в матрицы поликарбоната и полиэтиленоксида, находящиеся в стеклообразном и эластичном состояниях соответственно.

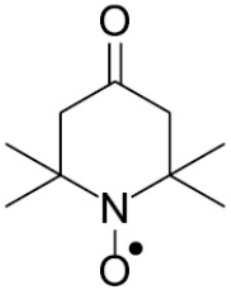


Рис. 1. Спиновый зонд TEMPONE

Применительно к ПКЛ ключевым фактором, определяющим эффективность импрегнации, является морфология полимерной матрицы. Вспенивание ПКЛ в среде ск-CO_2 позволяет получать материалы с пористостью до 80 % и средним размером пор 200–300 мкм при давлении 13–17 МПа [3]. Формирование открытой пористой структуры увеличивает площадь контакта полимера с импрегнирующим агентом и создает дополнительные пути диффузии, что должно способствовать более полному насыщению матрицы спиновым зондом.

Целью настоящей работы являлось

установление взаимосвязи между параметрами состояния ск-CO_2 и эффективностью импрегнации полимера радикалом TEMPONE, а также выявление роли морфологии самих полимерных матриц в этих процессах.

Экспериментальная часть

Для проведения процесса импрегнации использовали лабораторную установку высокого давления типа «СКФ мини-лаборатория», разработанную во ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (рис. 2). Навеску гранулированного ПКЛ массой 0,4 г помещали в тефлоновый стаканчик со съемным дном. Навеску радикала TEMPONE массой 2,5 мг вносили на дно реактора, оснащенного магнитной мешалкой, нагревательной рубашкой и сапфировыми окнами. Реактор герметизировали, повышали температуру до фиксированного значения T = 313 K и заполняли CO_2. Давление варьировали в диапазоне P = 16–25 МПа. Продолжительность экспозиции составляла 16 ч. По истечении времени выдержки производили сброс давления со скоростью 5 МПа/мин.

После декомпрессии образцы немедленно извлекали для предотвращения десорбции компонентов. Для образца, полученного при P = 16 МПа (диаметр 1,7 см, высота 0,9 см), проводили послойный анализ. Образец разрезали на три равных слоя толщиной по 3 мм. Слои нумеровали сверху вниз: слой 1 (0–3 мм), слой 2 (3–6 мм), слой 3 (6–9 мм от верхнего торца). Концентрацию захваченного TEMPONE оценивали путем регистрации спектров ЭПР на приборе Bruker EMX-500. Среднюю локальную концентрацию TEMPONE по высоте образца устанавливали по спектрам, зарегистрированным при T = 100 K, в рамках эмпирического метода d_1/d [4]. Магнитно-резонансные параметры спинового зонда определяли путем моделирования спектров TEMPONE в ПКЛ с помощью программного пакета EasySpin.

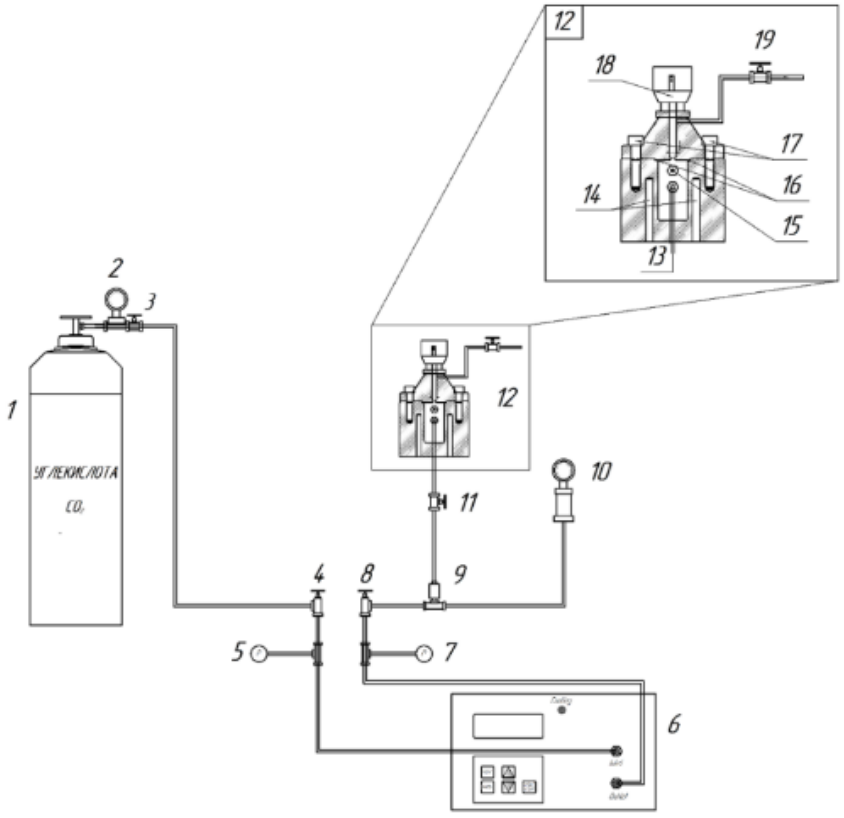


Рис. 2. Схема установки «СКФ мини-лаборатория»:1 - баллон с CO_2; 2, 5, 7, 10 - манометр; 3, 4, 8, 11, 19 - игольчатый вентиль; 6 - насос Supercritical 24; 9 - обратный клапан; 12 - реактор высокого давления; 13 - термопара (тип К) ;14 - нагревательный элемент; 15 - напускное соединение реактора; 16 - тефлоновое уплотнительное кольцо; 17 - винты тип прочности A_2; 18 - преобразователь давления

Результаты и их обсуждение

Установлено, что среди образцов, полученных после сброса давления, максимальная высота пористого матрикса ПКЛ достигается при 16 МПа (геометрические размеры составили d × h = 17 × 9 мм). При более высоких давлениях (20 и 25 МПа) высота матрикса снижается. Это обусловлено тем, что в среде ск-CO_2 сорбция газа приводит к резкому росту сегментарной подвижности макроцепей ПКЛ, что термодинамически инициирует процесс индуцированной кристаллизации (CO_2-induced crystallization) при температуре эксперимента (313 K) [5]. Возрастающая степень кристалличности полимера жестко фиксирует структуру матрицы и ограничивает подвижность стенок пор, существенно затрудняя эффективное вспенивание образца при декомпрессии.

На рис. 3 приведен спектр ЭПР спинового зонда

TEMPONE в образце ПКЛ, полученном при 16 МПа. Все спектры имеют триплетную форму, характерную для быстро вращающегося нитроксильного радикала. Двойное интегрирование показало, что концентрации TEMPONE в слоях 2 и 3 близки, а в слое 1 интенсивность сигнала несколько ниже. Данный эффект может быть обусловлен потоком CO_2 при сбросе давления, который увлекает за собой зонд и перераспределяет его по высоте образца.

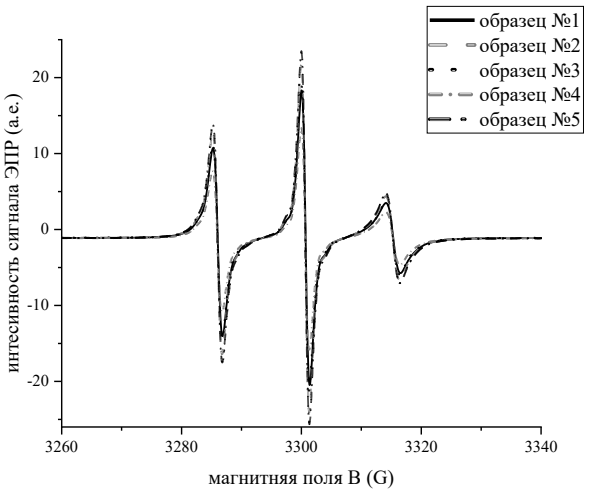


Рис. 3. Спектры ЭПР TEMPONE в слое 1 образца ПКЛ, полученного при P = 16 МПа

Заключение

Методом ЭПР-спектроскопии установлены закономерности импрегнации ПКЛ нитроксильным радикалом TEMPONE в среде ск-CO_2. Изменение динамических параметров вращения спинового зонда позволило косвенно зарегистрировать пластифицирующее влияние среды ск-CO_2 в диапазоне давлений 16–25 МПа при T = 313 K, выражающееся в эффективном изменении молекулярной подвижности в области фазовых переходов матрицы полимера [6]. Время вращательной коррелизации спинового зонда в пористой матрице ПКЛ при T = 298 K составляет величину порядка 10^{-9} с. Данный параметр более чем в 100 раз ниже установленного нами ранее для аморфного L,D-ПЛА, что указывает на более высокую подвижность зонда в полукристаллическом ПКЛ. Установлено также, что степень равномерности распределения зонда по полимерному матриксу снижается с ростом давления в системе в диапазоне 16–25 МПа.

Список литературы

1. Lian Z. et al. Carbon dioxide-induced melting point depression of biodegradable semicrystalline polymers // The Journal of Supercritical Fluids. 2006. Vol. 39, No. 1. P. 107–117.

2. Popova A. A., Golubeva E. N. Diffusion of the Tempone Spin Probe in Poly(Methyl Methacrylate) and Poly(D,L-Lactide) Plasticized with Sub- and Supercritical CO2 // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2023. Vol. 17, No. 7. P. 1540–1553.

3. Karimi M. et al. Formation and size distribution of pores in poly(ε-caprolactone) foams prepared by pressure quenching using supercritical CO2 // The Journal of Supercritical Fluids. 2012. Vol. 61. P. 175–190.

4. Kokorin A.I. Forty Years of the d1/d Parameter // Nitroxides - Theory, Experiment and Applications. InTech, 2012.

5. Kiran E., Liu K., Ramsdell K. Morphological changes in poly(ε-caprolactone) in dense carbon dioxide // Polymer. 2008. Vol. 49, No. 7. P. 1853–1859.

6. Uddin M. N. et al. Recent progress in EPR study of spin labeled polymers and spin probed polymer systems // Journal of Polymer Science. 2020. Vol. 58, No. 12. P. 1924–1948.

УДК 541.64:546.264-31

Лисина В.Ф., Душкова Л.С., Попова А.А.

Контролируемая и классическая полимеризация N-алкилакриламидов в среде сверхкритического диоксида углерода

Лисина Валентина Федоровна – студент 6 курса кафедры высокомолекулярных соединений;
Душкова Лидия Сергеевна – студент 5 курса кафедры химической кинетики;
Попова Анастасия Александровна – младший научный сотрудник кафедры химической кинетики; e mail: nas.popova.04@gmail.com
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Россия, г. Москва, 119991, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

Данная работа посвящена определению кинетических закономерностей классической и полимеризации с обратимой передачи цепи N-изопропилакриламида в среде сверхкритического углерода при условиях 90-325 бар и 55-80 °С. Динамика образования полимерных неоднородностей в полуразбавленных водных растворах при увеличении температуры описана методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса в присутствии спинового зонда. Доля допанта в полимере, его вращательная подвижность, полярность окружения оценены по магнитно-резонансным параметрам из моделирования спектров.

Ключевые слова: термочувствительные полимеры, сверхкритический диоксид углерода, обратимая передача цепи.

Controlled and classical polymerization of N-alkylacrylamides in a supercritical carbon dioxide environment

Dushkova L.S., Popova A.A., Golubeva E.N.
Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, 119991, Leninskie Gory, 1, building 3, Moscow, Russia.

This work is devoted to determining the kinetic patterns of classical and reversible polymerization of the N-isopropylacrylamide chain in a supercritical carbon medium at conditions of 90 325 bar and 55 80 °C. The dynamics of the formation of polymer inhomogeneities in semi-dilute aqueous solutions with increasing temperature is described by electron paramagnetic resonance spectroscopy in the presence of a spin probe. The proportion of dopant in the polymer, its rotational mobility, and the polarity of the environment are estimated from magnetic resonance parameters from spectrum modeling.

Keywords: thermoresponsive polymers, supercritical carbon dioxide, reversible chain transfer.

Введение

Одним из перспективных подходов к синтезу термочувствительных полимеров является полимеризация в среде сверхкритического диоксида углерода (скCO_2; Ткр = 31.1 °С, Ркр = 73.8 бар). Высокая чувствительность скСО2 к небольшим вариациям параметров состояния системы (Т, Р) позволяет регулировать не только растворимость и диффузионную подвижностью компонентов реакционной смеси, но и режим полимеризации (гомогенная, гетерогенная, полимеризация в массе) [1]. Введение в такую систему агента обратимой передачи цепи (ОПЦ) способствует достижению «псевдоживого» механизма процесса и позволяет управлять молекулярно-массовыми и структурными характеристиками получаемых полимеров (ММ, Ð, архитектура полимерной цепи). Совместное использование скCO_2 и ОПЦ агентов в синтезе полимеров на основе поли-N-изопропилакриламида (ПНИПАМ) открывает новые возможности для управления их термочувствительными свойствами в водных растворах, в частности, нижней критической температурой растворения (НКТР). Однако свойства растворов термочувствительных полимеров, полученных таким способом, еще не были охарактеризованы.

Одним из подходящих методов для решения данной задачи является метод ЭПР спектроскопии в рамках методики спинового зонда, позволяющий охарактеризовать микроокружение парамагнитной частицы по магнитно-резонансным параметрам и форме линий в спектрах. Так, с помощью данного метода возможно установление как макроскопических параметров образования полимерных неоднородностей в водных растворах (доля зонда в полимерной фазе, НКТР), так и микроскопических характеристик (локальное концентрирование, локальная подвижность, взаимодействие с функциональными группами полимера и т.д.). Таким образом, чувствительность магнитно-резонансных параметров амфифильного зонда к процессам фазового разделения позволяет охарактеризовать как полярную фазу раствора, так и неполярные полимерные неоднородности [2].

Экспериментальная часть

Классическая и ОПЦ полимеризация НИПАМ в скCO_2 проведена при давлениях Р = 90-325 бар и температурах Т = 55-80 °С в установке, схема которой представлена на рис. 1. Оптическая ячейка высокого давления с сапфировыми окнами оснащена нагревательной рубашкой и магнитной мешалкой. Определены кинетические закономерности синтеза ПНИПАМ в скСО2 в данных условиях, а также установлено влияние параметров состояния системы на режим полимеризации и свойства ПНИПАМ.

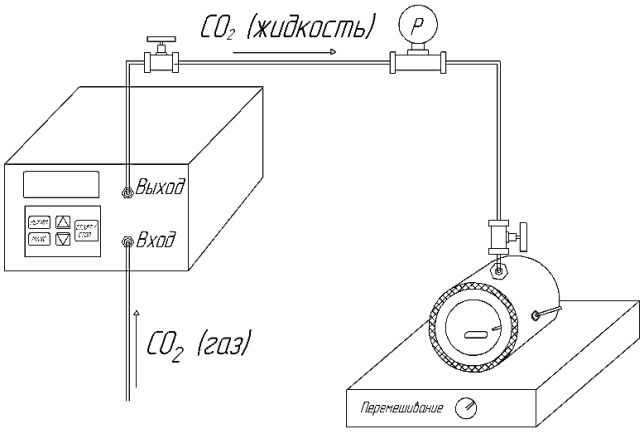


Рис. 1. Схема установки для проведения эксперимента

В качестве ОПЦ агентов использовали 2-(додецилтиокарбонотиоилтио)-2-диметилпропионовую кислоту (ДДМАТ), S,S'-бис(метил-2-изобутират)тритиокарбонат (МИБ ТК) (рис. 2 а, б).

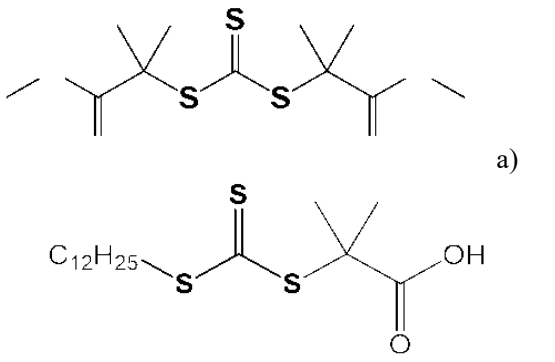


Рис. 2 Структурные формулы ОПЦ агентов: а) – МИБ ТК, б) – ДДМАТ

Конверсию мономера определяли методом ^{1}H ЯМР спектроскопии. Установлены эффективные константы скорости полимеризации в вариантах однофазной и двухфазной полимеризации в скCO2. Методами капиллярной вискозиметрии и светорассеяния определены границы концентрационных режимов растворов полимеров (C*, CE), а также установлены молекулярно-массовые и структурные характеристики образцов ПНИПАМ, полученных в скCO$_2$ (Mn, Mw, форм-фактор). Динамика образования полимерных неоднородностей в полуразбавленных водных растворах ПНИПАМ при увеличении температуры описана методом ЭПР спектроскопии в присутствии спинового зонда 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМПО). Спектры были зарегистрированы на спектрометре-ЭПР EMXplus-10/12 PX Bruker X диапазона. Для термостатирования использовали температурную приставку фирмы Bruker. Каждый образец оставляли при регистрируемой температуре на 10 мин для установления равновесия. Спектры регистрировали при мощности 0,8 мВт и амплитуде модуляции 0,8 Гс. Доля ТЕМПО в полимерных неоднородностях, а также его вращательная подвижность и полярность окружения оценены по магнитно-резонансных параметрам, полученным из моделирования спектров ЭПР с помощью программного пакета EasySpin. Определены ширины температурного интервала фазового перехода двухкомпонентных систем ПНИПАМ-вода.

Результаты и обсуждение

При ОПЦ-полимеризации конечный продукт – полимер, в состав которого входят не только повторяющиеся звенья мономера, но и ОПЦ-агент, положение которого в молекуле зависит от его строения. В случае тритиокарбонатов, к которым относится МИБ ТК и ДДМАТ, рост цепи возможен с обеих сторон тритиокарбонатного фрагмента. Для того чтобы понять, как происходила полимеризация в нашем случае, мы ввели образец полученного ПНИПАМ-МИБ ТК с молекулярной массой 23 × 10^3 и Đ = 1,3 в реакцию с избытком инициатора для удаления хвоста ОПЦ-агента из молекулы полимера. После этого молекулярная масса ПНИПАМ уменьшилась почти вдвое и составила 11×10^3 (Đ = 1,3). Это подтверждает рост полимерной цепи с обоих концов ОПЦ-агента (рис. 3).

Для установления кинетических закономерностей самого процесса полимеризации были получены кинетические кривые зависимости концентрации НИПАМ от времени. Эти кривые были линеаризованы в координатах $\ln(M_0/M) = f(t)$, что доказывает псевдопервый порядок реакции по мономеру. Значения эффективной константы скорости составили (5.4±0.6) × 10^{-4}, (9.3±1.3) × 10^{-4}, (1.3±0.2) ×10^{-3} c^{-1} при 55, 63 и 70 °C соответственно.

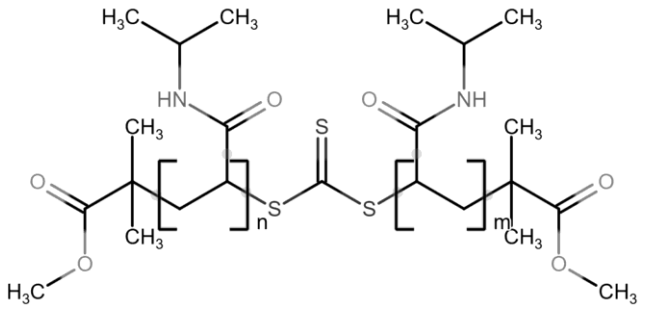


Рис. 3. Структурная формула продукта полимеризации НИПАМ в присутствии МИБ ТК.

Псевдопервый порядок реакции по мономеру не противоречит предположению о «живом» механизме ОПЦ-полимеризации, но не доказывает его. Для точного подтверждения характера полимеризации были получены зависимости Mn = f(conv). Линейная зависимость Mn от конверсии и не зависимость ММ полимера от температуры полностью согласуется с ОПЦ-механизмом полимеризации.

Водные растворы образцов PNIPAM, синтезированных методами классической и ОПЦ полимеризации, были проанализированы методом ЭПР спектроскопии в рамках методики спинового зонда. При повышении температуры значимо изменяется форма линий и расстояние между

компонентами. Помимо этого, у каждой из компонент наблюдается появление левого и правого плеч, связанное с возникновением нового сигнала, интенсивность которого растет при нагревании (рис. 4). Наиболее ярко данный эффект выражен для высокопольной компоненты, что проявляется в значительном уменьшении ее интенсивности. Например, по достижении 33 °C соотношение интенсивностей компонент в спектрах TEMPO в PNIPAM (клас.) и PNIPAM (ОПЦ) изменилось до 0,93:1:0,85. Для PNIPAM (клас.) визуально наблюдается появление нового сигнала при температуре 29 °C, а для PNIPAM (ОПЦ) – при 31 °C.

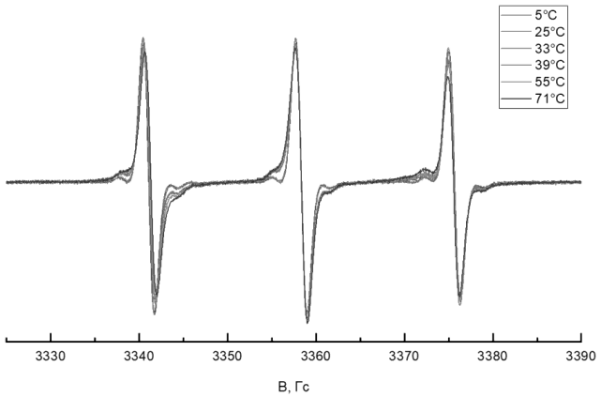


Рис. 4. Температурная серия спектров ЭПР TEMPO в системе PNIPAM (клас.)/вода.

Заключение

Показано, что полимеризация НИПАМ в среде $скCO_2$ в присутствии тритиокарбоната имеет первый порядок скорости по концентрации мономера. Определены константы скорости полимеризации при температурах 55, 63 и 70 °C, которые составили $(5.4\pm0.6) \times 10^{-4}$, $(9.3\pm1.3) \times 10^{-4}$, $(1.3\pm0.2) \times 10^{-3}$ $с^{-1}$ соответственно. Методом спектроскопии ЭПР в рамках методики спинового зонда получены значения температуры коллапса полимерных цепей в 6,7% водных растворах ПНИПАМ (клас.) и ПНИПАМ (ОПЦ), составляющие 29 °C и 27 °C, соответственно. НКТР снижается при появлении в цепи ПНИПАМ гидрофобного остатка ОПЦ-агента при одинаковой концентрации раствора 6,7%.

Список литературы

1. Kendall J.L., Canelas D.A., Young J.L., DeSimone J.M., Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide //Chem. Rev. 1999. Vol. 99. № 2. P. 543.

2. Zubanova E.M., Kostjuk S.V., Timashev P.S., Rochev Y.A., Kokorin A.I., Melnikov M.Ya., Golubeva E.N., Inhomogeneities in PNIPAM Aqueous Solutions: The Inside View by Spin Probe EPR Spectroscopy // Polymers, 2021. Vol. 13. № 21. P. 3829.

УДК 541.64:542.953.2:547.62

Базиева Р.Н., Рыжков А.И., Костенко М.О., Кузнецов А.А.

Получение и свойства полиимидных аэрогелей

Базиева Регина Наильевна - м.н.с., лаборатория высокотехнологичных полимеров для газоразделительных мембран;
r.bazieva@ispm.ru
Рыжков Алексей Игоревич - м.н.с., к.х.н., лаборатория высокотехнологичных полимеров для газоразделительных мембран;
Кузнецов Александр Алексеевич - гл.н.с., д.х.н., проф., лаборатория термостойких термопластов;
ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Россия, Москва, 117393, Профсоюзная улица, дом 70.
Костенко Михаил Олегович - н.с., лаборатория сверхкритических флюидных технологий;
ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Россия, Москва, 119071, Ленинский проспект, дом 31.

В статье рассмотрен синтез двух серий полиимидных аэрогелей на основе диангидридов 3,3′,4,4′-бензофенонтетракарбоновой и пиромеллитовой кислот путем низкотемпературной поликонденсации в диметилформамиде с добавлением сшивающего агента — 1,3,5-трис(4-аминофенил)-бензола, химической имидизацией in situ в растворе и последующей сушкой полиимидного геля сверхкритическим диоксидом углерода. Получены полиимидные аэрогели с удельной поверхностью до 230 м²/г. Изучено влияние химической структуры ангидрида и содержания сшивающего агента на усадку и величину удельной поверхности синтезированных полиимидных аэрогелей. Методом сканирующей электронной микроскопии изучена морфологическая структура полиимидных аэрогелей. Проведено сравнение значений удельной поверхности для образцов, полученных при сушке геля сверхкритическим диоксидом углерода с предварительной заменой диметилформамида на ацетон и без замены растворителя. Установлено, что сушка без замены растворителя показывает более высокие значения удельной поверхности, чем с его заменой. Проведение стадии сушки без предварительной замены растворителя значительно сокращает общую продолжительность процесса получения полиимидных аэрогелей.
Ключевые слова: полиимиды, аэрогели, поликонденсация, химическая имидизация, сшивающий агент, полиимидные аэрогели, сверхкритическая сушка.

Preparation and properties of polyimide aerogels

Bazieva R.N.[1], Ryzhkov A.I. [1], Kostenko M.O. [2], Kuznetsov A.A[1].
[1]Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Moscow, Russia
[2]Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, Russia

The article describes the synthesis of two series of polyimide aerogels based on 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic and pyromellitic dianhydrides. The synthesis involved low-temperature polycondensation in dimethylformamide with the addition of a cross-linking agent—1,3,5-tris(4-aminophenyl)benzene—followed by in situ chemical imidization in solution and supercritical carbon dioxide drying of the polyimide gel. Polyimide aerogels with specific surface areas of up to 230 m²/g were obtained. The influence of the anhydride chemical structure and the cross-linking agent content on the shrinkage and specific surface area of the synthesized polyimide aerogels was investigated. The morphological structure of polyimide aerogels was investigated using scanning electron microscopy. Specific surface area values were compared for samples obtained by supercritical carbon dioxide drying, both with and without the preliminary replacement of dimethylformamide with acetone. It was found that drying without solvent exchange yields higher specific surface area values than drying with solvent exchange. Omitting the preliminary solvent exchange step significantly reduces the total processing time for polyimide aerogel production.
Keywords: polyimides, aerogels, polycondensation, chemical imidization, cross-linking agent, polyimide aerogels, supercritical drying.

Введение

Аэрогели (АЭ) — мезопористые материалы с открытыми порами на основе неорганических веществ, природных или синтетических полимеров, имеющие следующие характеристики: плотность менее 0,2 г/см^3, пористость до 95%, средний размер пор от десятков до нескольких десятков нм и удельной поверхностью до 500 м^2/г [1]. В настоящее время аэрогели разных типов широко применяются в качестве теплоизолирующих материалов, а также в авиации, аэрокосмической промышленности, микроэлектронике, медицине и т.д.

Получение полимерных АЭ обычно включает проведение реакции полимеризации или поликонденсации в растворе, приводящей к формированию слабо сшитого полимерного геля. Ключевая стадия процесса это удаление растворителя из полученного геля, позволяющая, по возможности, сохранить «ажурную» морфологическую структуру полимера. Для этого применяют лиофильную сушку или постепенную замену растворителя на нерастворитель (ацетон, спирт и т.п.), который удаляют испарением,

однако наилучших характеристик АЭ удается достичь, используя сушку сверхкритическими (СК) флюидами.

Аэрогели на основе полиимидов (ПИ АЭ), согласно литературным данным, отличаются повышенной тепло- и термостойкостью, устойчивостью к криогенным температурам, огнезащищенностью, а также обладают более высокими физико-механическими характеристиками по сравнению со многими неорганическими и полимерными аэрогелями [2].

Методическая часть

В работе использовали коммерчески доступные 4,4′-оксидианилин (ОДА), который очищали сублимацией в вакууме, жесткие диангидриды 3,3′,4,4′-бензофенонтетракарбоновой кислоты (БЗФ) и пиромеллитовой (ПМДА) кислот, прогретые при температуре выше температуры плавления ангидридов 219 и 283°С соответственно. В качестве сшивающего агента использовали 1,3,5-трис(4-аминофенил)-бензол (ТАФБ), синтезированный по методике [3]. Растворитель N-Диметилформамид (ДМФА) квалификации «ч.» сушили над оксидом фосфора (V) и перегоняли в вакууме непосредственно перед синтезом. В качестве циклизующей смеси использовали уксусный ангидрид (УА), без дополнительной очистки, и пиридин, который сушили над гидроксидом калия и перегоняли.

Химическое строение полученных продуктов определяли методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье-спектрофотометре «Bruker», модель «Equinox 55/S» в диапазоне 400-4000 $см^{-1}$.

Сушку образцов гелей проводили методом сверхкритической флюидной экстракции в потоке диоксида углерода в непрерывном режиме в течение 3 ч при 40 °С и давлении 15 МПа, поток диоксида углерода составлял 3 $г*мин^{-1}$.

Морфологию полиимидных аэрогелей изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием растрового электронного микроскопа с полевым катодом «JSM7500F» (Япония); при ускоряющем напряжении 5 кВ разрешение составляло ~5 нм.

Экспериментальная часть

Для получения ПИ АЭ на первой стадии проводили низкотемпературную поликонденсацию ОДА и БЗФ в среде ДМФА с образованием полиамидокислоты (ПАК) — растворимого полимерапредшественника ПИ. Общая концентрация мономеров составляла 5 мас.%. Через 10 мин после загрузки мономеров в систему добавляли сшивающий агент — 1,3,5-трис(4-аминофенил)- бензол (ТАФБ) и сразу после его растворения химическую циклизующую систему пиридин—уксусный ангидрид в ДМФА. Варьировали соотношение ТАБ : ОДА, при этом общее соотношение амино- и ангидридных групп в системе во всех случаях составляло 1 : 1. Жидкую реакционную смесь заливали в цилиндрическую форму (медицинский одноразовый шприц объемом 5 мл), в которой через некоторый промежуток времени (5—30 мин) получался прозрачный ПИ гель во всем объеме. Гель перед дальнейшей обработкой выдерживали в течение 24 ч. Как правило, хранение сопровождалось лишь небольшим синерезисом (отделением растворителя). Необычность нашей системы заключается в том, что в подобранных условиях из сильно набухшего геля слабо сшитого растворимого полимера в ДМФА предшественника в ходе имидизации образуется нерастворимый полиимид, который тем не менее, не коагулирует, а остается прозрачным или слабо опалесцирующим.

В некоторых экспериментах перед проведением сушки проводили замену растворителя ДМФА на ацетон путем последовательного выдерживания геля в смеси растворителей ДМФА/ацетон при процентном объемном соотношении 75/25, 50/50, 25/75, 0/100. Продолжительность процесса выдерживания в смеси каждого состава составляла 12 ч.

Далее полученные полиимидные гели подвергались сушке в потоке диоксида углерода. Принцип процесса СК-сушки заключаются в том, что в рабочую камеру подают СО2 и создают условия (температуру и давление выше критической точки: 31,1°С и 72,9 атм (7,39 МПа)), при которых CO_2 переходит в СК состояние, при котором исчезает различие между жидкой и газовой фазой, то есть в этом состоянии вещество расширяется, занимая весь предоставленный объем подобно газу, но имеет более высокую плотность и очень низкую вязкость, что позволяет ему проникать в наноразмерные элементы структуры сетки. Не менее важно, что при сбросе давления СК СО2 переходит в газообразное состояние без фазового перехода (без пузырьков). Поэтому СК флюид с одной стороны, хорошо проникает в поры, как газ, и, с другой, не нарушает структуру геля.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе методом низкотемпературной поликонденсации синтезированы две серии ПИ аэрогелей на основе ОДА и диангидридов 3,3', 4,4'-бензофенонтетракарбоновой (БЗФ) и пиромеллитовой (ПМДА) кислот с добавлением сшивающего агента (ТАФБ), химической имидизацией в растворе и последующей сушкой ПИ геля сверхкритическим (СК) CO_2. Предложена усовершенствонная методика получения ПИ АЭ путем низкотемпературной поликонденсации в ДМФА без стадии замены растворителя, что позволяет ускорить цикл получения ПИ АЭ. Получены ПИ АЭ с удельной поверхностью до $S_{уд}$ = 334 $м^2/г$. Изучено влияние химической структуры ангидрида и содержания ТАФБ на усадку и величину удельной поверхности синтезированных ПИ АЭ. Для всех исследованых образцов методом СЭМ подтверждено образование мезопористой морфологической структуры со средним диаметром пор порядка 30 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-23-20161.

УДК 54-481

Федотова О.В., Цурков Н.А., Степанов Н.О., Сафаров Р. Р.

Высокочистые растворители в сверхкритических технологиях

Федотова Ольга Вячеславовна – к.т.н., ведущий научный сотрудник отдела перспективных разработок; fedotova.olga.basic@gmail.com
Цурков Николай Александрович – генеральный директор;
Степанов Никита Олегович – к.х.н., начальник производственного участка
Сафаров Руслан Рафиг Оглы – к.т.н., директор по развитию производства
ООО «ТД ХимМед», Россия, Москва, 115230, Каширское шоссе, дом 3, корпус 2, строение 4/9
Рассмотрено применение высокочистых органических растворителей в современных сверхкритических технологиях, включая сверхкритическую флюидную хроматографию, экстракцию и стерилизацию. Особое внимание уделено ацетонитрилу как модификатору подвижной фазы в сверхкритической флюидной хроматографии и этанолу как сорастворителю при сверхкритической экстракции и стерилизации. Обоснована актуальность развития отечественных технологий производства высокочистых растворителей.
Ключевые слова: высокочистые растворители, сверхкритические технологии, ацетонитрил, хроматография, экстракция, стерилизация

High-purity solvents in supercritical technologies

Fedotova O.V., Tsurkov N.A., Stepanov N.O., Safarov R.R.
ChimMed Group, Moscow, Russia
The application of high-purity organic solvents in modern supercritical technologies – including supercritical fluid chromatography, extraction, and sterilization – is examined. Particular attention is paid to acetonitrile as a mobile phase modifier in supercritical fluid chromatography and to ethanol as a co-solvent in supercritical extraction and sterilization. The importance of developing domestic technologies for the production of high-purity solvents is substantiated.
Keywords: high-purity solvents, supercritical technologies, acetonitrile, chromatography, extraction, sterilization

Введение

Сверхкритические технологии представляют собой перспективное направление современной химической отрасли. Во многих сверхкритических процессах основным рабочим агентом является CO_2, что обусловлено низкими и легкодостижимыми параметрами критической точки (T_c= 31,1°C, P_c= 7,4 МПа) [1]. Кроме того, диоксид углерода является дешевым, экологически безопасным соединением и легко может быть удален из системы при понижении давления. Следует отметить, что органические растворители также имеют важнейшее значение в сверхкритических технологиях. Они могут выступать в качестве сорастворителей, растворителей исходного сырья, модификаторов сверхкритической фазы. Так, например, в сверхкритической флюидной хроматографии состав органического модификатора определяет полярность и селективность подвижной фазы [2], а в сверхкритической флюидной экстракции органические сорастворители способствуют увеличению растворяющей способности среды [3]. К наиболее востребованным веществам относятся метанол, этанол, изопропанол, ацетон, ацетонитрил и ряд других органических соединений.

В связи с этим качество используемых растворителей становится одним из факторов, определяющих воспроизводимость и эффективность сверхкритической технологии. Для современных технологических процессов и аналитических методов недостаточно контроля только содержания основного вещества. Существенными характеристиками являются содержание воды, следовых органических и неорганических примесей, взвешенных частиц и других компонентов, способных изменять свойства сверхкритической системы. Даже незначительные примеси могут влиять на растворимость, массоперенос, эффективность хроматографического разделения и свойства получаемого продукта. В частности, показано, что содержание остаточной воды оказывает существенное влияние на массоперенос при последующей сверхкритической сушке аэрогелей [4].

Производство органических растворителей высокой и особо высокой чистоты следует рассматривать как отдельную технологическую задачу, решение которой требует сочетания методов синтеза, глубокой очистки, обезвоживания, удаления следовых примесей и аналитического контроля. Дополнительную сложность представляет необходимость предотвращения загрязнения продукта на стадиях фасовки, хранения и транспортировки.

Особенно актуально развитие производства получения высокочистых растворителей в условиях необходимости замещения импортной продукции.

Таким образом, развитие сверхкритических технологий и развитие производства высокочистых органических растворителей являются взаимосвязанными задачами.

Высокочистые растворители в сверхкритической флюидной хроматографии

Одним из наиболее развитых направлений применения органических растворителей в

сверхкритических технологиях является сверхкритическая флюидная хроматография (СКФХ) [5]. В данном методе основой подвижной фазы обычно служит диоксид углерода в сверхкритическом состоянии. Однако вследствие относительно низкой полярности CO_2 его применение для разделения широкого спектра соединений требует введения органического модификатора [6, 7]. В качестве таких модификаторов наиболее часто используются такие органические растворители как ацетонитрил, метанол, этанол и изопропанол.

Применение высокочистых растворителей в СКФХ особенно важно при анализе веществ на следовом уровне. Примеси, содержащиеся в растворителе, могут формировать дополнительные сигналы на хроматограмме и приводить к появлению ложных пиков. Следовательно, требования к органическим модификаторам в СКФХ во многом аналогичны требованиям к растворителям для высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Особое значение имеет ацетонитрил. Он обладает высокой элюирующей способностью, низкой вязкостью, химической стабильностью, способностью эффективно взаимодействовать с широким спектром соединений. Эти свойства делают ацетонитрил одним из наиболее важных органических растворителей в жидкостной и сверхкритической хроматографии.

Ацетонитрил в СКФХ может выполнять не просто функцию повышения полярности подвижной фазы, а выступать инструментом управления селективностью и производительностью хроматографического процесса. Было доказано [8], что добавление ацетонитрила к спиртовому модификатору способствует сокращению времени анализа, снижению давления в системе и повышению эффективности разделения. В связи с этим для СКФХ, как и для ВЭЖХ, применяются специальные марки ацетонитрила хроматографической чистоты. Чем ниже концентрация определяемого вещества, тем более существенными становятся требования к чистоте используемого растворителя.

Высокочистые растворители в сверхкритической флюидной экстракции

Другой важной областью является сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ). Наиболее распространённым экстрагентом является сверхкритический CO_2, однако его относительно низкая полярность ограничивает эффективность извлечения ряда полярных соединений. Для изменения растворяющей способности среды используются органические сорастворители, среди которых наиболее распространенными являются этанол и метанол. Их добавление позволяет увеличить полярность экстрагирующей системы и повысить выход ряда целевых компонентов [3, 9]. В зависимости от природы сырья и извлекаемого вещества могут использоваться и другие органические растворители.

Органический сорастворитель в СКФЭ выполняет не только функцию повышения растворяющей способности сверхкритического CO_2, но и позволяет управлять селективностью, кинетикой и составом экстракта. Так, например, в работе [10] было показано, что добавление изопропанола или этанола с сверхкритическому CO_2 приводило к сокращению времени достижения максимального выхода экстракта примерно в два раза по сравнению с использованием чистого CO_2.

Таким образом, использование органических сорастворителей в СКФЭ предъявляет определённые требования к их качеству. Поскольку сорастворитель непосредственно участвует в формировании экстрагирующей среды и контактирует с исходным сырьём, его состав потенциально может влиять на характеристики конечного экстракта. Для технологических процессов, ориентированных на получение фармацевтических, пищевых или аналитических продуктов, становится важным контроль содержания воды, нелетучего остатка, следовых органических и неорганических примесей.

Высокочистые растворители в сверхкритической стерилизации

Перспективным направлением применения высокочистых органических сорастворителей является стерилизация с использованием сверхкритического CO_2 [11]. В данном процессе сверхкритический CO_2 выступает основным стерилизующим агентом, а добавление модификаторов позволяет повысить эффективность инактивации микроорганизмов, в особенности устойчивых бактериальных спор. Главным достоинством данного метода стерилизации является то, что он позволяет эффективно уничтожать микроорганизмы при относительно низких температурах (35-50℃). Это позволяет решить проблему стерилизации термочувствительных материалов.

В работе [12] показано, что добавление этанола к сверхкритическому CO_2 обеспечивает полную инактивацию спор *Bacillus cereus* в биоплёнке, тогда как обработка чистым CO_2 в аналогичных условиях была недостаточной. При использовании сорастворителей в сверхкритической стерилизации их частота имеет критическое значение. Для стерилизации медицинских изделий, имплантатов и фармацевтической упаковки растворители должны соответствовать фармакопейным стандартам или стандартам для ВЭЖХ, гарантирующим минимальное содержание примесей. Кроме того, высокочистые сорастворители обеспечивают воспроизводимость процесса стерилизации от партии к партии.

Заключение

Органические растворители являются важным компонентом современных сверхкритических технологий. Несмотря на широкое использование сверхкритического CO_2, метанол, этанол, изопропанол, ацетонитрил и другие растворители

применяются в качестве модификаторов сверхкритической фазы и сорастворителей.

Особое значение имеет обеспечение их высокой чистоты. Примеси могут изменять растворяющую способность сверхкритической системы, фазовое равновесие и кинетику массопереноса, влиять на хроматографическое разделение, а также непосредственно переходить в конечный продукт. В связи с этим контроль качества органических растворителей должен рассматриваться как составная часть обеспечения воспроизводимости сверхкритического технологического процесса.

Развитие производства высокочистых растворителей, таким образом, имеет непосредственное значение для дальнейшего расширения применения сверхкритических технологий.

Список литературы

1. Nikolai P., Rabiyat B., Aslan A., Ilmutdin A. Supercritical CO2: Properties and Technological Applications - A Review // Journal of Thermal Science – 2019 – V. 28 – №. 3 – P. 394-430.

2. Si-Hung L., Bamba T. Current state and future perspectives of supercritical fluid chromatography // TrAC Trends in Analytical Chemistry – 2022 – V. 149 – P. 116550.

3. Uwineza P.A., Waśkiewicz A. Recent Advances in Supercritical Fluid Extraction of Natural Bioactive Compounds from Natural Plant Materials // Molecules – 2020 – V. 25 – №. 17 – P. 3847.

4. Dirauf M.P., Wagner P.C., Braeuer A.S. Mass transfer kinetics inside bio-(aero)gels during solvent exchange and supercritical drying: On the relevance of advection, gel-porosity and a peculiarity regarding the tortuosity // The Journal of Supercritical Fluids – 2022 – V. 191 – P. 105762.

5. Паренаго О.О., Покровский О.И. Сверхкритическая флюидная хроматография в фармации // Фармацевтические технологии и упаковка – 2010 – № 5 – С. 42-46.

6. Legelli M., Froning M., Wirtz M., Lamotte S. Finding the ideal solvent for the analysis of polar analytes using supercritical fluid chromatography // Analytical and Bioanalytical Chemistry – 2025 – V. 417 – №. 2 – P. 323-333.

7. Меньшутина Н.В., Казеев И.В., Артемьев А.И., Флегонтов П.А., Дашкин Р.Р. Оценка биологически активных компонентов, полученных сверхкритической экстракцией // Актуальная биотехнология – 2021 – т. 35 – № 1 – С. 129-131.

8. Yue L., Quick K., Beard A., Liao A. Evaluation of Acetonitrile in Combination With Alcohols as Modifiers in Chiral Supercritical Fluid Chromatography // Chirality – 2026 – V. 38 – №. 3 – P. e70092.

9. Дёмкин К.М., Артемьев А.И., Шевченко А.Т., Гусева Е.В., Панфилов В.И. Технологические решения для повышения эффективности сверхкритической флюидной экстракции биологически активных веществ из растительного сырья // Тонкие химические технологии – 2026 – т. 21 – № 3 – С. 322-331.

10. Coelho J.P., Filipe R.M., Paula Robalo M., Boyadzhieva S., Cholakov G.St., Stateva R.P. Supercritical CO2 extraction of spent coffee grounds. Influence of co-solvents and characterization of the extracts // The Journal of Supercritical Fluids – 2020 – V. 161 – P. 104825.

11. Голубев Э.В., Абрамов А.А., Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В. Разработка совмещенных процессов сверхкритической сушки и стерилизации высокопористых материалов // Российский химический журнал – 2024 – т. 68 – № 2 – С. 93-100.

12. Park H.S., Choi H.J., Kim M.-D., Kim K.H. Addition of ethanol to supercritical carbon dioxide enhances the inactivation of bacterial spores in the biofilm of *Bacillus cereus* // International Journal of Food Microbiology – 2013 – V. 166 – №. 2 – P. 207-212.

УДК 66.011:519.876.5:004.932

Тыртышников А.Ю., Голубев Э.В., Абрамов А.А., Цыганков П.Ю.

Моделирование макропористой структуры и транспортных свойств альгинатных аэрогелей, получаемых вспениванием в среде диоксида углерода

Тыртышников Андрей Юрьевич, соискатель кафедры Химического и фармацевтического инжиниринга; drngk@yandex.ru;
Голубев Эльдар Валерьевич, ассистент кафедры Химического и фармацевтического инжиниринга; golubev.e.v@muctr.ru;
Абрамов Андрей Александрович, к.т.н., старший преподаватель кафедры Химического и фармацевтического инжиниринга; abramov.a.a@muctr.ru;
Цыганков Павел Юрьевич, к.т.н., старший преподаватель кафедры Химического и фармацевтического инжиниринга; tsygankov.p.i@muctr.ru
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе представлен подход, который связывает макромасштабные структурные характеристики и транспортные свойства аэрогелей на основе альгината натрия с режимом сброса давления. Подход объединяет клеточно-автоматную модель генерации макропористой структуры с дискретным уравнением баланса популяции размеров пор. Полученные характеристики модельных структур сопоставлены с характеристиками цифровых реконструкций микроКТ образцов, полученных при четырёх различных режимах снижения давления. Дальнейшее развитие этого инструмента позволит автоматизировать проектирование аэрогелей с заданными геометрическими характеристиками макропор.
Ключевые слова: альгинатный аэрогель, вспенивание, макропористость, проницаемость

Modelling of macroporous structure and transport properties of alginate aerogels produced by carbon dioxide foaming

Tyrtyshnikov A.Yu., Golubev E.V., Abramov A.A., Tsygankov P.Yu.
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

This paper presents an approach that links the macroscopic structural characteristics and transport properties of sodium alginate-based aerogels to the pressure-release regime. The approach combines a cellular automaton model of macroporous structure formation with a discrete equation describing the population balance of gas bubbles. The obtained characteristics of the model structures are compared with those of digital reconstructions of X-ray microtomography images of samples obtained under four different pressure-reduction regimes. Further development of this tool will enable the automated design of aerogels with specified geometric characteristics of macropores.
Keywords: alginate aerogel, foaming, macroporosity, permeability

Введение

В настоящее время особый научный интерес вызывают материалы с иерархической пористой структурой. Один из таких материалов – аэрогель на основе альгината натрия применяют в тканевой инженерии [1] и в системах доставки лекарственных средств [2]. Геометрия макропористой структуры изделия влияет на проницаемость материала для жидкости и его доступность для клеток, поэтому при разработке таких изделий требуется заранее знать, какую макроструктуру и какие транспортные свойства дадут выбранные параметры процесса получения данных материалов. В настоящий момент в научно-технической литературе представлено несколько методов формирования макропористой структуры [3], одним из перспективных является вспенивание в среде диоксида углерода [1]. Стоит отметить, что формирование иерархической пористой структуры при реализации данного подхода зависит от ряда параметров процесса получения, в том числе от давления и температуры, при которых происходит насыщение геля диоксидом углерода, [1, 3]

Разработка методов моделирования и проектирования пористых материалов с иерархической пористой структурой является актуальной задачей. Для описания структуры таких материалов и построения их цифровых двойников, в том числе аэрогелей, применяется клеточно-автоматное моделирование [4, 5]. Решёточный метод Больцмана, в свою очередь, позволяет рассчитывать течение жидкости в поровом пространстве пористых сред [6]. Однако, в научно-технической литературе не представлены исследования, направленные на предсказание структуры и транспортных свойств материала, а лишь на их воспроизводство с использованием цифровых инструментов. В настоящей работе представлен подход, направленный на предсказание макропористой структуры и проницаемости альгинатного аэрогеля по параметрам процесса вспенивания в среде диоксида углерода и пористости материала. Такой подход позволит сократить число экспериментальных исследований при подборе режима получения.

Однако, в научно-технической литературе не представлены исследования, направленные на предсказание структуры и транспортных свойств материала, а лишь на их воспроизводство с использованием цифровых инструментов.

Модель и метод расчёта

Предложенный в настоящей работе подход к моделированию состоит из двух последовательных этапов: формирования макропористой структуры и расчета транспортных свойств этой структуры. Расчётная область представляет собой куб со стороной 2 мм, разбитый на 256 ячеек по каждому направлению, что соответствует размеру ячейки 23,4 мкм.

На первом этапе модель вспенивания формирует макропористую структуру аэрогеля с помощью совместной работы двух моделей. Дискретная модель уравнения баланса популяции размеров пор рассчитывает сколько пор какого диаметра возможны при заданной температуре и давлении, а пространственный клеточный автомат геометрически описывает зарождение пузырьков газа, их рост за счёт перехода растворённого диоксида углерода в газовую фазу и слияние пузырьков.

На втором этапе рассчитывается проницаемость полученной структуры – способность порового пространства пропускать жидкость, от которой зависит, дойдёт ли питательная среда до клеток в объёме носителя. Проницаемость определяется по закону Дарси через установившуюся среднюю скорость фильтрации, которую вычисляют по течению жидкости сквозь поровое пространство структуры, рассчитанному решёточным методом Больцмана на трёхмерной решётке.

Проверка адекватности полученных расчетных данных проводилась для материалов, полученных в работе [1] при следующих параметрах: начальном давлении 50 и 100 бар и скорости сброса 0,05 и 50 бар/с. Из цифровых реконструкций данных микроКТ были составлены графики распределения пор размерам и соотнесены с данными моделирования, что отражено на рисунке 1. Для численного сравнения распределений использован медианный по объёму диаметр пор, то есть диаметр, меньше которого поры занимают половину порового объёма. Его значения для модельных структур и цифровых реконструкций микроКТ, а также отклонение модели от данных микроКТ приведены в таблице 1.

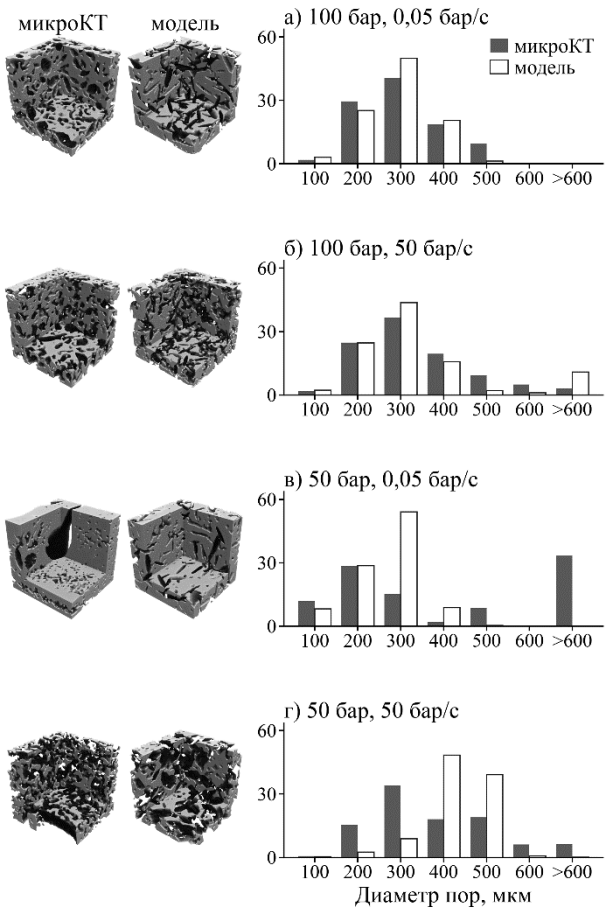


Рисунок 1 – Сравнение цифровых реконструкций микроКТ и модельных структур: а) 100 бар и 0,05 бар/с, б) 100 бар и 50 бар/с, в) 50 бар и 0,05 бар/с, г) 50 бар и 50 бар/с. Слева – цифровая реконструкция микроКТ и модельная структура, представленные кубами со стороной 2 мм. Справа – доля объёма пор, %, тёмные столбцы – реконструкция микроКТ, светлые – модель.

Полученные на первом этапе структуры использованы для расчёта транспортных свойств с помощью решеточного метода Больцмана. Рассчитанные пути прохождения жидкости в восстановленных образцах и модельных структурах режимов 100 бар при 0,05 и 50 бар/с показаны на рисунке 2.

Таблица 1 – Медианный по объёму диаметр пор модельных структур и по данным микротомографии

Режим сброса давления	Медианный диаметр реконструкции микроКТ, мкм	Медианный диаметр модельной структуры, мкм	Отклонение, %
100 бар; 0,05 бар/с	246	244	0,8
100 бар; 50 бар/с	264	253	4,2
50 бар; 0,05 бар/с	242	224	7,4
50 бар; 50 бар/с	321	351	8,5

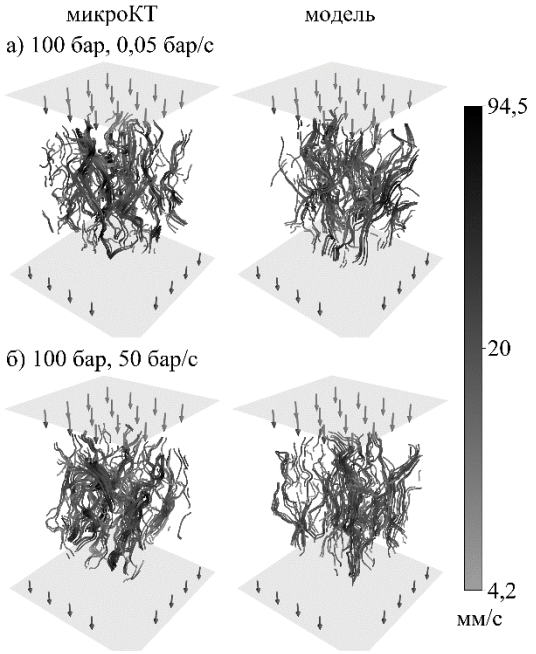


Рисунок 2 – Визуализация распределения модулей скорости: а) 100 бар и 0,05 бар/с, б) 100 бар и 50 бар/с. Т

Проницаемость определялась из закона Дарси, связывающего объёмный расход с перепадом давления:

$$Q = \frac{kA\Delta p}{\mu L} \qquad (1)$$

где Q – объёмный расход, м³/с; k – проницаемость, м²; A – площадь поперечного сечения, м²; Δp – перепад давления, Па; μ – динамическая вязкость, Па·с; L – длина пути фильтрации, м.

Результаты проницаемости реконструкций микроКТ и их сравнение с расчетами проницаемости модельных структур приведены в таблице 2.

Отклонение результатов расчета проницаемости модельной структуры от проницаемости цифровых реконструкций микроКТ не превышает 10%. На основании данных сравнения по медианному диаметру пор из таблицы 1 и проницаемости из таблицы 2 можно сделать вывод об эквивалентности реконструкций микроКТ и модельных структур.

Таблица 2 – Сравнение проницаемости реконструкций микроКТ и модельных структур

Режим сброса давления	Проницаемость микроКТ, мкм²	Проницаемость модельной структуры, мкм²	Отклонение, %
100 бар; 0,05 бар/с	43,2	47,9	9,8
100 бар; 50 бар/с	63,1	60,8	2,8
50 бар; 0,05 бар/с	8,7	9,1	8,1
50 бар; 50 бар/с	249	268	8,6

Заключение

В работе предложен подход к моделированию макропористой структуры и транспортных свойств альгинатных аэрогелей, получаемых вспениванием в среде диоксида углерода. Подход объединяет дискретное уравнение баланса популяции размеров пор, клеточно-автоматную модель формирования макропористой структуры и расчёт проницаемости с использованием решёточного метода Больцмана. Адекватность подхода подтверждена сравнением с цифровыми реконструкциями микроКТ образцов, полученных при четырёх режимах сброса давления. Отклонение медианного по объёму диаметра пор модельных структур от данных микроКТ не превышает 8,5 %, а отклонение проницаемости составило менее 10 %. Таким образом, предложенный подход позволяет по параметрам процесса прогнозировать макроструктуру и проницаемость материала и может быть встроен в систему автоматизированного подбора материалов.

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

Список литературы

1. CO2-induced foaming and gelation for the fabrication of macroporous alginate aerogel scaffolds / N. Menshutina, E. Golubev, A. Abramov, P. Tsygankov // Gels. 2026. Vol. 12, № 1. Art. 17. DOI: 10.3390/gels12010017.

2. Hybrid alginate-based polysaccharide aerogels microparticles for drug delivery: preparation, characterization, and performance evaluation / M. Alnaief, B. Mohammad, I. Altarawneh [et al.] // Gels. 2025. Vol. 11, № 10. Art. 775. DOI: 10.3390/gels11100775.

3. Processes of obtaining nanostructured materials with a hierarchical porous structure on the example of alginate aerogels / N. Menshutina, O. Fedotova, A. Abramov, E. Golubev, Ya. Sulkhanov, P. Tsygankov // Gels. 2024. Vol. 10, № 12. Art. 845. DOI: 10.3390/gels10120845.

4. Menshutina N. V. Cellular automata in chemistry and chemical engineering / N. V. Menshutina, A. V. Kolnoochenko, E. A. Lebedev // Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering. 2020. Vol. 11. P. 87–108. DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-093019-075250.

5. Использование клеточно-автоматного подхода для создания цифровых двойников иерархических пористых структур / И. В. Лебедев, В. И. Гашенко, О. В. Федотова, А. А. Абрамов, П. Ю. Цыганков, Н. В. Меньшутина // Теоретические основы химической технологии. 2025. Т. 59, № 2. С. 47–57. DOI: 10.31857/S0040357125020049.

6. Pan C. An evaluation of lattice Boltzmann schemes for porous medium flow simulation / C. Pan, L.-S. Luo, C. T. Miller // Computers & Fluids. 2006. Vol. 35, № 8–9. P. 898–909. DOI: 10.1016/j.compfluid.2005.03.008.

УДК 615.356

Корепанова Я.Ю., Яруллин Л.Ю., Коваленко С.А., Хайрутдинов В.Ф.

Сверхкритическая CO_2 - экстракция коры осины: влияние термодинамических и технологических режимов на эффективность извлечения и свойства экстракта

Корепанова Ярослава Юрьевна, аспирант кафедры теоретических основ теплотехники; yaroslava2900@mail.ru
Яруллин Ленар Юлдашевич, к.т.н., доцент кафедры теоретических основ теплотехники; yarul.lenar@gmail.com
Коваленко Светлана Александровна., к.т.н., доцент кафедры пищевой биотехнолгии; svetlanakov25@gmail.com
Хайрутдинов Венер Фаилевич, д.т.н., профессор доцент кафедры теоретических основ теплотехники; kvener@yandex.ru.
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Россия, Казань, 420015, ул. Карла Маркса, д. 68,

Исследована сверхкритическая CO_2-экстракция коры осины (Populus tremula L.) при 40–60 °С, давлении 15–35 МПа и размере частиц 0,1–4,5 мм. Методом ГХ-МС подтверждено наличие витамина Е (максимум 8,5 % при 30 МПа, 40 °С) и жирных кислот (32,74 %). Установлено, что максимальный выход экстракта (10,3 %) достигается при 60 °С, 35 МПа и фракции 0,5–2 мм; экономически оптимален режим 60 °С, 30 МПа (выход 10,1 %). СК-CO_2-экстракция значительно превосходит традиционную.

Ключевые слова: Populus tremula L., кора осины, сверхкритическая флюидная экстракция, диоксид углерода, компонентный состав.

Supercritical CO_2 extraction of aspen bark: influence of thermodynamic and process conditions on extraction efficiency and extract properties

Korepanova Ya.Yu., Yarullin L.Yu., Kovalenko S.A., Khayrutdinov V.F.
Kazan National Research Technological University, 68 Karl Marx St., Kazan, 420015, Russia.

*Supercritical CO_2 extraction of aspen bark (*Populus tremula* L.) was investigated at temperatures of 40–60 °C, pressures of 15–35 MPa, and particle sizes of 0.1–4.5 mm. GC-MS analysis confirmed the presence of vitamin E (maximum 8.5% at 30 MPa, 40 °C) and fatty acids (32.74%). It was determined that the maximum extract yield (10.3%) is achieved at 60 °C, 35 MPa, and a particle fraction of 0.5–2 mm; the economically optimal operating mode is 60 °C and 30 MPa (yield 10.1%). Supercritical CO_2 extraction significantly outperforms traditional extraction methods.*

Keywords: Populus tremula L., aspen bark, supercritical fluid extraction, carbon dioxide, component composition.

Введение

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, в качестве низкокалорийного топлива или просто сжигается без утилизации тепла. Это приводит к значительным экологическим и экономическим потерям: загрязнению почвы и атмосферы, нерациональному расходованию потенциально ценного сырья и упущенной выгоде для предприятий.

Между тем, эти «отходы» представляют собой богатейший источник ценных химических соединений, которые могут найти широкое применение в фармацевтике, косметологии, производстве биотоплива, кормовых добавок и даже биоразлагаемых материалов. Например, кора, листья и почки деревьев содержат уникальные биологически активные вещества, обладающие антиоксидантными, противовоспалительными и антимикробными свойствами [1].

Указанные обстоятельства послужили основой для проведения настоящего экспериментального исследования, посвященного сверхкритической флюидной экстракции коры осины (*Populus tremula*) диоксидом углерода. Выбор объекта исследования обусловлен богатым биохимическим потенциалом *Populus tremula*, содержащей значительное количество фенольных соединений, кумаринов и тритерпеновых кислот [2]. Листья осины богаты различными витаминами, в том числе витамином Е, каротином, каротиноидами, а также разнообразными ферментами. Кора и листья осины содержат биологически активные вещества, в частности салицин, входящий в состав некоторых лекарственных препаратов.

За последнее десятилетие метод сверхкритической флюидной (СКФ) экстракции доказал свою эффективность в выделении как полярных, так и неполярных соединений из растительного сырья [3-8]. В более чем 90% случаев СКФ экстракция растительных материалов в качестве сверхкритического растворителя применяется диоксид углерода (CO_2). Это связано с его низкими критическими параметрами, безопасностью (нетоксичен и невзрывоопасен), доступностью, низкой стоимостью и простотой удаления из готового экстракта.

Несмотря на обширную базу исследований в области СКФЭ растительного сырья [16-24], в литературе недостаточно освещено влияние

дисперсности исходного материала на количественные характеристики выхода экстракта. В большинстве работ выбор фракционного состава либо не обосновывается, либо рассматривается как второстепенный параметр, тогда как для промышленной реализации этот фактор является, безусловно, важным составляющим процесса экстракции.

Методы и материалы

В работе была использована высушенная кора *Populus tremula L.* (сбор 2024 года в Иркутской области), приобретённая в компании ООО «Шалфей» (Иркутск, Россия) и диоксид углерода (Техгазсервис, Казань, Россия; 99.0%). Измельчение коры *Populus tremula L.* осуществляли на лабораторной мельнице до размеров частиц 0,1–0,5; 0,5–2,0 и 3,0–4,5 мм. Перед экстракцией образцы коры сушили в сушильном шкафу при температуре 323,15 К. Влажность сырья, определенная гравиметрическим методом, составляла 5 %.

Процесс СКФ экстракции проводили с использованием лабораторной экстракционной системы: модель SFE-1000 (Waters Corp., USA).

Результаты

В результате проведения исследований получены новые данные по выходу экстракта коры осины в зависимости от изменения температуры, давления и размера фракций исходного сырья. Каждый эксперимент при определенных параметрах проводился в течение 240 минут.

Методом хромато-масс-спектрометрии был определен компонентный состав трех CO_2-экстрактов *Populus tremula L.*, полученных при одинаковой температуре 313 К и давлении от 15 до 30 МПа. Хроматограмма экстрактов представлена на рисунке 1. Показано, что пики на хроматограммах всех трех экстрактов по временам удерживания практически идентичны, что свидетельствует о схожести их качественного состава. При этом количество идентифицированных соединений в этих экстрактах различно, поскольку интенсивности пиков некоторых соединений отличаются. Наибольшая интенсивность пиков наблюдается у экстракта, полученного при температуре 313 К и давлении 30 МПа.

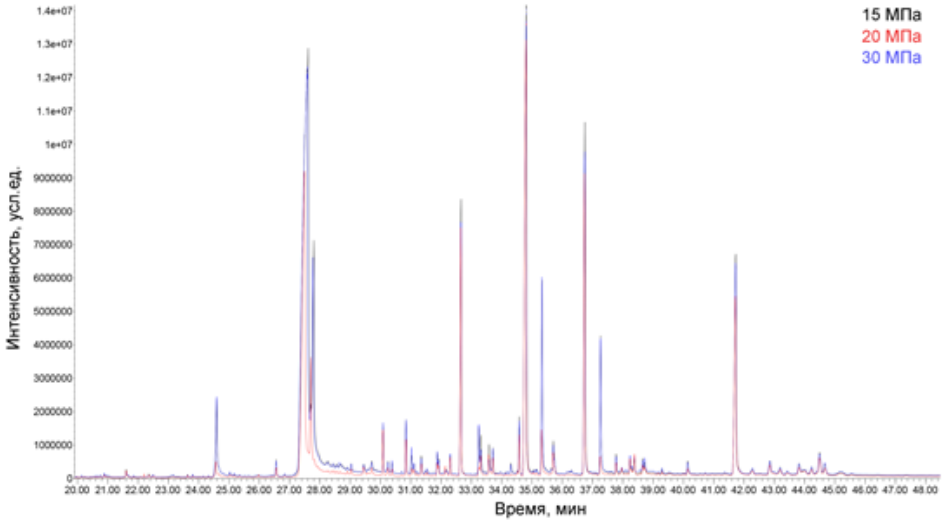


Рис.1 Хроматограмма суммы липофильных соединений экстракта Populus tremula L. при температуре 313,15 К и различных давлениях.

Анализ экстрактов методом ГХ-МС выявил наличие трех производных токоферола во всех трех CO_2-экстрактах. Интенсивность сигнала, соответствующего времени удерживания витамина Е, была практически одинаковой и в среднем составляла около 2% от общего количества обнаруженных соединений (метод внутренней нормализации).

Детальный анализ данных показал, что повышение давления при экстракции до 30 МПа приводит к увеличению выхода витамина Е в 1,5 раза. Однако это сопровождается снижением способности связывать свободные радикалы. Вероятно, при проведении экстракции под высоким давлением другие биологически активные соединения, обладающие антирадикальными свойствами (каротиноиды, ненасыщенные жирные кислоты), либо не извлекаются, либо разрушаются. Следует отметить, что экстракт, полученный с использованием петролейного эфира, содержит значительное количество витамина Е (около 60 мг на 100 г сухого экстракта) и одновременно обладает наиболее высокой антирадикальной активностью, что объясняется «мягкими» условиями экстракции витамина Е и других биологически активных веществ.

Методом внутренней нормализации (по площадям пиков на хроматограмме) в образце выявлено значительное количество жирных кислот и их эфиров, составляющее 32,74 %, представленных в основном линолевой, линоленовой, пальмитиновой и стеариновой кислотами, а также их производными. Стоит отметить преобладание ненасыщенных кислот, которые играют важную роль в формировании клеточных мембран и обладают антибактериальными свойствами. Около 29 % веществ экстракта представлены алифатическими и циклическими спиртами, которые, вероятно, являются

компонентами эфирных масел и участвуют в формировании специфического запаха.

Среди найденных соединений присутствуют сесквитерпены в количестве 0,49 % от суммы обнаруженных веществ экстракта. Согласно литературным данным сесквитерпены являются основными компонентами эфирных масел и обладают антибактериальной, противогрибковой, противовоспалительной и антиоксидантной активностью, что важно для оценки биологической ценности образца. В составе экстракта найдены предшественник стероидных и тритерпеноидных соединений – сквален, стероидные соединения (7,69 %), включая преобладающий ситостерол и его производные, а также тритерпеноиды двух групп (2,85 %): тетрациклические (представленные производными ланостерола) и пентациклические (представленные бетулином, производными олеанана, урсана и лупана) и их предшественник, Идентифицированные соединениями известны своими антиоксидантными, противовоспалительными, противоопухолевыми и антимикробными свойствами.

Заключение

В настоящей работе выполнено экспериментальное исследование сверхкритической флюидной экстракции коры осины (*Populus tremula L.*) диоксидом углерода с определением оптимальных параметров процесса. Экстракция проводилась при температуре 313,15–333,15 К, давлении 15–35 МПа, продолжительности 240 мин и размере частиц 0,1–4,5 мм. Установлено, что оптимальными условиями извлечения витамина Е являются давление 30 МПа и температура 313,15 К; при этом с ростом давления увеличивается выход экстракта и содержание витамина Е, однако антиоксидантная активность экстрактов снижается. Максимальный выход экстракта (10,3 %) достигнут при 333,15 К и 35 МПа, что связано с повышением растворяющей способности CO_2; экономически оптимальным признан режим 60 °С, 30 МПа и фракция 0,5–2 мм (выход 10,1 %). Показано, что гранулометрический состав сырья оказывает определяющее влияние на эффективность процесса. Наибольшее содержание тритерпеноидов отмечено при 15 МПа независимо от температуры, стероидных соединений — при 333,15 К и 30–35 МПа. Хромато-масс-спектрометрический анализ выявил значительное содержание жирных кислот (32,74 %), стероидов (3,88 %), тритерпеноидов (2,85 %) и витамина Е (4,57 %), что определяет антиоксидантную, противовоспалительную и антимикробную ценность экстракта. CO_2-экстракция значительно превосходит традиционную. Полученные результаты создают научно-техническую основу для разработки промышленного регламента получения экстрактов из древесной коры.

Благодарность

Работа выполнена за счет предоставленного в 2026 году Фондом науки и технологий Республики Татарстан гранта на осуществление фундаментальных и поисковых исследований в научных и образовательных организациях, предприятиях и организациях реального сектора экономики Республики Татарстан.

Список литературы

1. Zhang J., Yang L., Liu H. // Appl. Sci. 2021. Vol. 11. P. 3929.
2. Сафин Р. Г., Зиатдинова Д. Ф., Арсланова Г. Р. Экстрагирование биологически активных веществ из коры осины // Лесной вестник / Forestry Bulletin. 2017. Т. 21, № 2. С. 65–69. DOI: 10.18698/2542-1468-2017-2-65-69.
3. Chum H. L., Filardo G. Supercritical separation process for complex organic mixtures: pat. 4964995 US. 1990.
4. Ohgaki K., Katayama T. Extractive separation method: pat. 5138075 US. 1992.
5. Shleikin A. G., Skvortsova N. N., Blandov A. N. Biochemistry. Part 2. Proteins. Enzymes. Vitamins. Saint Petersburg: ITMO University, 2015. 106 p.
6. Mohd Azizi C. Y., Salman Z., Saharudin H., Nur Husnina A., Zuhaili I., Muhammad Syafiq H. R. Extraction and identification of vitamin E from Pithecellobium Jiringan Seeds using supercritical carbon dioxide // Jurnal Teknologi. 2015. Vol. 74, № 7. P. 29–33. https://doi.org/10.11113/jt.v74.4692.
7. Paretti G., Miniati E., Montanari L., Fantozzi P. Improving the value of rice by products by supercritical fluid extraction // J. Supercrit. Fluids. 2003. Vol. 26, № 1. P. 63–71. https://doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00247-4.
8. King J. W., Favati F., Taylor S. L. Production of tocopherol concentrates by supercritical fluid extraction and chromatography // J. Sep. Sci. Technol. 1996. Vol. 31, № 13. P. 1840–1847. https://doi.org/10.1080/01496399608001014.

УДК 544.6

Чернов В.И., Зефиров В.В., Эльманович И.В., Галлямов М.О.

Композитные углеродные аэрогели с включениями оксида марганца, получаемые импрегнацией матрицы карбонильными комплексами в сверхкритическом флюиде: исследование каталитических свойств в реакции восстановления кислорода

Чернов Василий Игоревич – аспирант кафедры физики полимеров и кристаллов, физический факультет; chernov@polly.phys.msu.ru
Галлямов Марат Олегович – д.ф.-м.н., профессор кафедры физики полимеров и кристаллов, физический факультет;
ФГБОУ ВО «МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В.ЛОМОНОСОВА», 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2;
Зефиров Вадим Викторович – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник;
Эльманович Игорь Владимирович – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник;
ФГБУН ИНЭОС им. А.Н.Несмеянова РАН, 119334, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

Проведена модификация углеродных аэрогелей аморфным оксидом марганца в среде сверхкритического углекислого газа путём термоокислительного разложения карбонила марганца. Полученные композитные аэрогели содержат высокодисперсные наночастицы аморфного оксида марганца. Активность, достигаемая композитами в реакции восстановления кислорода в щелочном электролите, по порядку величины сопоставима с активностью эталонной платины на углеродной саже. Продемонстрировано, что композитные аэрогели способствуют доминированию прямого механизма восстановления кислорода, что характеризует их как перспективные материалы для решения задач электрокатализа.
Ключевые слова: сверхкритический флюид, композитный аэрогель, реакция восстановления кислорода, электрокатализ

Composite carbon aerogels with manganese oxide inclusions obtained by matrix impregnation with carbonyl complexes in a supercritical fluid: investigation of the catalytic properties for the oxygen reduction reaction

Chernov V.I.[1], Zefirov V.V.[2], Elmanovich I.V.[2], Gallyamov M.O.[1]
[1]M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
[2]A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Carbon aerogels were modified with amorphous manganese oxide in a supercritical carbon dioxide medium using thermo-oxidative decomposition of manganese carbonyl. The obtained composite aerogels contain well-dispersed nanoparticles of amorphous manganese oxide. The activity achieved by the composites in the oxygen reduction reaction in an alkaline electrolyte is comparable in order of magnitude to that of reference platinum on carbon black. The composite aerogels are demonstrated to facilitate the predominance of the direct oxygen reduction route, which characterizes them as promising materials for addressing electrocatalytic challenges.
Key words: supercritical fluid, composite aerogel, oxygen reduction reaction, electrocatalysis

Введение

В последние годы в ряде технологических направлений, затрагивающих, среди прочего, химические источники тока и фильтрационные системы, потенциал значительного числа многообещающих разработок не мог быть в полной мере реализован в силу недостаточной эффективности имеющихся материалов. Так, исследования, направленные на разработку материалов для электродов электрохимических устройств, использующих атмосферный кислород в качестве восстанавливаемого реагента, обретают особую значимость в виду нарастающей потребности в эффективном и экологичном запасании и преобразовании энергии. Эталонным катализатором реакции восстановления кислорода в литературе принято считать платину, массовое применение которой затруднено её высокой стоимостью. Перспективными для решения означенной проблемы считаются направления, подразумевающие использование переходных металлов [1,2] или наноуглеродных материалов [3,4]. Обе эти концепции можно выгодно комбинировать созданием композита на основе углеродной пористой матрицы, содержащей активную дисперсную фазу.

Целью данной работы было создание пористого композитного материала, эффективно катализирующего катодную реакцию восстановления кислорода, определение основных морфологических и электрохимических характеристик этого материала и сравнение полученных результатов с данными из литературы. Проведено внедрение дисперсной фазы оксида марганца в высокопористый углеродный аэрогель (УАГ) при помощи термоокислительного разложения импрегнированного карбонила марганца в сверхкритическом (СК) CO_2, чрезвычайно удобного своими низкими критическими параметрами в сочетании с доступностью и экологичностью. В то же время, многие оксиды марганца, согласно литературе [2,5–7], имеют значительную активность в реакции восстановления кислорода. В данной работе композитные УАГ, синтезированные разложением карбонила в СК CO_2, были впервые изучены как катализаторы реакции восстановления кислорода.

Экспериментальная часть

Синтез композитных аэрогелей был проведён в соответствии с опубликованными исследованиями [8]. Кратко: поликонденсацией резорцина и формальдегида в воде в присутствии катализатора $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ изготавливали (48 ч, 70 °C) органические гели. Мольное отношение резорцина, формальдегида и катализатора составляло 1:2:100. Полученные гели несколько раз промывали ацетоном, после чего проводили его СК экстракцию в потоке CO_2 (200 атм, 3 мл мин$^{-1}$, 4 ч). Результирующие органические аэрогели пиролизовали в вакуумной печи (Carbolite HTV 12/80/700, Великобритания) в высоком вакууме (900 °C, 8 ч).

Полученные УАГ разделяли на отдельные монолитные образцы массой 50 мг каждый. Отдельный монолит совместно с прекурсором $Mn_2(CO)_{10}$ экспонировали в реакторе высокого давления (3.5 мл) в среде СК CO_2 (0.51 г мл$^{-1}$) в избытке кислорода в течение 24 часов при температуре 140 °C. Расчёт параметров эксперимента в соответствии с уравнением состояния газа проводили с помощью программного обеспечения NIST Chemistry WebBook program (National Institute of Standards and Technology, США). Затем проводили медленную (не менее 30 мин) декомпрессию при температуре не ниже 45 °C. Полученные образцы обозначены *AG_x*, где *x* – загрузка карбонила (мг). Референсный немодифицированный УАГ обозначен *CA*.

Морфология композитных аэрогелей была исследована с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) на микроскопе JEOL JEM-2100F, Япония. Для определения содержания марганца в композитах была сделана рентгенофлуоресцентная спектроскопия (Спектроскан макс-GVM, Россия; кристалл LiF-200).

Изготовленные композитные аэрогели были исследованы в реакции восстановления кислорода с использованием техники вращающегося дискового электрода (ВДЭ). В качестве референсного катализатора по аналогичной методике была проанализирована платина на углеродной саже (20 масс. % платины, обозначение *Pt/C*). Для нанесения на электрод пробу композита измельчали и с помощью ультразвука диспергировали в водном растворе 1-пропанола (отношение компонентов 1:1 по объёму); концентрации дисперсий составляли 4–6 мг материала на 1 мл жидкости. На стеклоуглеродный ВДЭ (геометрическая площадь 0.07 см^2) наносили каплю дисперсии (2–5 мкл) и после высыхания растворителя фиксировали слой материала иономерной мембраной (0.02 масс. % раствор в 1-пропаноле). ВДЭ помещали в трёхэлектродную ячейку в качестве рабочего электрода наряду с платиновым противоэлектродом и Hg/HgO электродом сравнения. Все измерения производили в свежеприготовленном 1 М NaOH, поверхностная плотность материала на электроде составляла 100–200 мг см$^{-2}$.

Циклическую вольтамперометрию (ЦВА) проводили в два этапа. На первом этапе продувкой аргона (не менее 1 ч) из ячейки удаляли кислород, около 30 минут (20–40 циклов) стабилизировали материал циклированием и далее без вращения измеряли емкостной вклад. На втором этапе электролит насыщали кислородом (не менее 30 минут), при умеренной скорости вращения ВДЭ (400 мин$^{-1}$) циклировали до выхода на стационарный режим, после чего измеряли несколько циклов, варьируя скорость вращения электрода. Во всех экспериментах скорость развёртки составляла 10 мВ с$^{-1}$. Напряжение *E* изменяли в диапазоне (0.8 В; 1.1 В) (здесь и далее потенциалы указаны по шкале обратимого водородного электрода, о.в.э.).

Обработку измерений проводили согласно уравнению Левича-Коутецкого, соответствующие зависимости содержали частоты вращения электрода 225, 400, 625, 900, 1225, 1600 мин$^{-1}$. Полученные кинетические токи корректировали на вклад субстрата, после чего нормировали на оценочную массу катализатора (в предположении мольного отношения O:Mn=2:1).

Результаты и обсуждение

В результате проведённых синтезов были получены композитные материалы на основе УАГ. Согласно результатам элементного анализа, массовые доли марганца в изготовленных композитах составили 4–12%.

Строение композитных аэрогелей было изучено при помощи ПЭМВР (рис. 1). Строение композитов, помимо наличия внедрённых частиц, по-видимому, не проявляет существенных отличий от строения референсного аэрогеля *CA*: характерный размер зёрен углеродной матрицы и общий вид материала на наномасштабе не изменились в результате модификации. Частицы оксида марганца на рис. 1 хорошо видны на снимке *AG_40* и представлены локальными затемнениями. Для всех композитов средние размеры частиц лежали в диапазоне 2–5 нм и не проявляли явной зависимости от содержания марганца в матрице.

Композитные УАГ, импрегнированные наночастицами оксида марганца, референсный немодифицированный УАГ и референсная *Pt/C* были охарактеризованы в реакции восстановления кислорода методом ЦВА с использованием техники ВДЭ. Представленные далее характеристики аэрогелей получены на основе измерений в окне напряжений 0.80–1.10 В, в котором композиты показали хорошую электрохимическую стабильность.

На рис. 2 приведены удельные в пересчёте на массу восстановительные токи при частоте вращения электрода 1600 мин$^{-1}$. Оценка отсечек по кривым восстановления приводит к выводу, что реакция восстановления кислорода начинается на композитных аэрогелях при более положительных потенциалах, чем на референсном УАГ (*CA*), и при более отрицательных потенциалах, чем на *Pt/C*. Соответственно, токи представленных композитов кратно превосходят токи чистого субстрата, а также по порядку величины сопоставимы с токами эталонного электрокатализатора *Pt/C*.

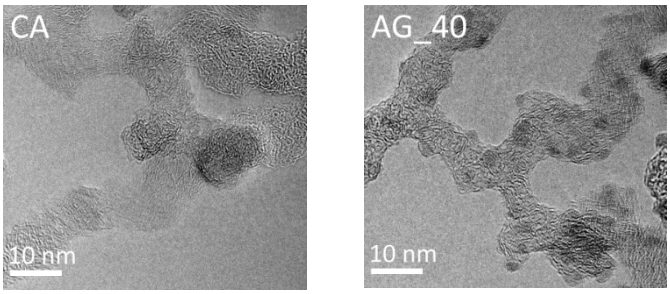


Рис. 1. Снимки ПЭМВР референсного CA (слева) и композита AG_40 (справа).

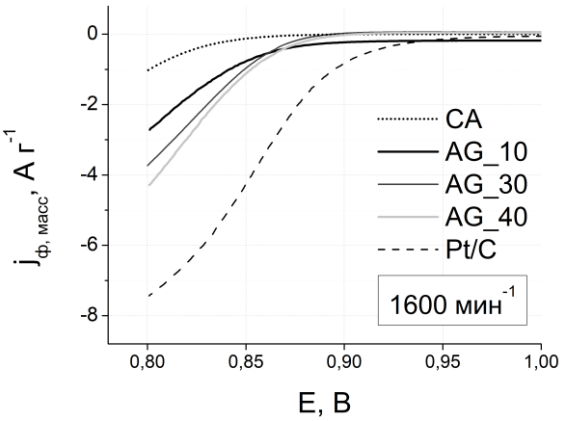


Рис. 2. Кривые восстановления при частоте вращения электрода 1600 мин$^{-1}$; ток отнормирован на полную массу нанесённого на электрод слоя.

Рассчитанные характеристики материалов представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, литературные данные характеризуются заметным разбросом в части величин удельных кинетических токов (также называемых активностями), что затрудняет строгое количественное сравнение. Указанные активности скорректированы на вклад субстрата, т.е. отражают электрохимическое поведение содержащегося в материале катализатора в отдельности. В целом, полученные активности внедрённых в *AG_x* наночастиц адекватно соотносятся с характерными для оксидов марганца значениями. По-видимому, среди композитов *AG_x* нет явной зависимости удельной активности от массовой доли содержащегося в них оксида марганца. Также стоит отметить, что синтезированные композиты обладают активностью, сопоставимой по порядку величины с активностью референсной *Pt/C*, изученной в работе [6].

Заслуживает внимания аспект оптимальности массовой доли катализатора. Как было отмечено в работе [2], в случае марганцевых оксидов массовое отношение катализатора к подложке 1:1 можно считать оптимальным с точки зрения активности в окислительно-восстановительной реакции (о.в.р.). Поскольку исследованные композитные аэрогели, согласно табл. 1, отличаются от этого численного отношения, то можно ожидать, что за счёт корректировки доли оксида эффективность создаваемых материалов в реакции восстановления кислорода можно дополнительно улучшить.

Наконец, эффективные числа восстанавливающих электронов для двух из трёх изученных модифицированных аэрогелей близки к 4, т.е. для этих образцов реакция восстановления кислорода протекает преимущественно по прямому механизму. Данное свойство может быть весьма удобно для приложений, т.к. прямой механизм реакции подразумевает высокую стабильность работы компонентов производных устройств, в которых потенциально применимы полученные матрицы. В целом, приведённые результаты характеризуют исследованные материалы как перспективные для решения задач электрокатализа.

Таблица 1. Электрокаталические характеристики, определённые на основе графиков Левича-Коутецкого, и сравнение с данными из литературы.

Материал	Электролит	Массовая доля катализатора, %	Эффективное число электронов	Удельная активность (отн. катализатора), А г$^{-1}$		Ссылка
				0.85 В	0.80 В	
CA	1 M NaOH	–	0.9 (0.8)	0.1	1.5	эта работа
AG_10	1 M NaOH	6	3.4 (3.7)	10.6	27.5	эта работа
AG_30	1 M NaOH	18	3.6 (3.3)	4.9	20.3	эта работа
AG_40	1 M NaOH	17	2.6 (2.0)	6.3	31.6	эта работа
Pt/C	1 M NaOH	20	3.4 (3.2)	33.1	121.6	эта работа
Mn_3O_4	1 M NaOH	50	2.7	7.2	–	[2]
MnOOH	1 M NaOH	50	3.1	5.0	–	[2]
Mn_2O_3	1 M NaOH	50	3.9	45.9	–	[2]
Mn_2O_3	1 M NaOH	50	–	7.1	–	[5]
Mn_2O_3-к	1 M NaOH	50	–	0.9	–	[5]
β-MnO_2	1 M NaOH	50	3.0	21.6	–	[2]
β-MnO_2	1 M NaOH	50	–	16.7	–	[5]
Pt/C	1 M KOH	20	3.7	25.8	–	[6]
Pt/C	1 M NaOH	40	3.9	–	–	[2]
AMO	0.1 M KOH	50	2.5	–	–	[7]

Все потенциалы указаны по шкале о.в.э. Эффективное число электронов получено усреднением по диапазону измерения, а значения, указанные в скобках, подсчитаны для потенциала 0.8 В. Mn_2O_3-к – коммерческий оксид марганца (III) (Реахим). АМО – аморфный оксид марганца.

Заключение

В работе проведена модификация углеродных аэрогелей путём термоокислительного разложения пропитывающих матрицы карбонилов в избытке кислорода в среде СК CO_2. Данный подход не искажает сетчатую морфологию модифицируемого УАГ. Полученные композитные аэрогели проявляют значительную активность в реакции восстановления кислорода в 1 М NaOH и в этом аспекте не уступают некоторым кристаллическим оксидам марганца, изученным ранее в литературе. Композиты также превосходят по электрохимическим характеристикам коммерческий оксид марганца (III). Вероятнее всего, это связано с тем, что внедрённая фаза оксида представлена высокодисперсными наночастицами. Предположительно, электрокаталитическую активность модифицированных аэрогелей можно дополнительно усилить подбором оптимальной массовой доли содержащегося в них оксида. Показано, что в большинстве изученных композитов реакция восстановления кислорода протекает преимущественно по 4-электронному (прямому) механизму, что удобно с точки зрения потенциального применения рассматриваемых материалов в электрохимических устройствах.

Авторы выражают благодарность Максимову С.В. (химфак МГУ) за проведение ПЭМВР с использованием оборудования ЦКП «Нанохимия и наноматериалы» химического факультета МГУ при поддержке Программы развития МГУ им. М.В. Ломоносова, а также сотруднику лаборатории химических источников тока ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семёнова РАН Савину В.С. за предоставление возможности проведения экспериментов с вращающимся дисковым электродом. Изучение композитов проведено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (договор № 075-03-2023-642) с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Список литературы

1. Deng D., Yu L., Chen X., Wang G., Jin L., Pan X., Deng J., Sun G., Bao X. Iron Encapsulated within Pod-like Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction // Angew. Chemie - Int. Ed. 2013. Vol. 52, № 1. P. 371–375.
2. Ryabova A.S., Napolskiy F.S., Poux T., Istomin S.Y., Bonnefont A., Antipin D.M., Baranchikov A.Y., Levin E.E., Abakumov A.M., Kéranguéven G., Antipov E. V., Tsirlina G.A., Savinova E.R. Rationalizing the Influence of the Mn(IV)/Mn(III) Red-Ox Transition on the Electrocatalytic Activity of Manganese Oxides in the Oxygen Reduction Reaction // Electrochim. Acta. 2016. Vol. 187, № 2016. P. 161–172.
3. Wohlgemuth S.-A., White R.J., Willinger M.-G., Titirici M.-M., Antonietti M. A one-pot hydrothermal synthesis of sulfur and nitrogen doped carbon aerogels with enhanced electrocatalytic activity in the oxygen reduction reaction // Green Chem. 2012. Vol. 14, № 5. P. 1515.
4. Lu Z.-J., Bao S.-J., Gou Y.-T., Cai C.-J., Ji C.-C., Xu M.-W., Song J., Wang R. Nitrogen-doped reduced-graphene oxide as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells // RSC Adv. 2013. Vol. 3, № 12. P. 3990.
5. Zefirov V. V., Elmanovich I. V., Levin E.E., Abramchuk S.S., Kharitonova E.P., Khokhlov A.A., Kondratenko M.S., Gallyamov M.O. Synthesis of manganese oxide electrocatalysts in supercritical carbon dioxide // J. Mater. Sci. 2018. Vol. 53, № 13. P. 9449–9462.
6. Lima F.H.B., Calegaro M.L., Ticianelli E.A. Investigations of the catalytic properties of manganese oxides for the oxygen reduction reaction in alkaline media // J. Electroanal. Chem. 2006. Vol. 590, № 2. P. 152–160.
7. Meng Y., Song W., Huang H., Ren Z., Chen S.Y., Suib S.L. Structure-property relationship of bifunctional MnO2 nanostructures: Highly efficient, ultra-stable electrochemical water oxidation and oxygen reduction reaction catalysts identified in alkaline media // J. Am. Chem. Soc. 2014. Vol. 136, № 32. P. 11452–11464.
8. Chernov V.I., Zefirov V. V., Pastukhov A. V., Elmanovich I. V. Composite Carbon Aerogels Containing Manganese Oxide: Synthesis via Thermo-Oxidative Decomposition of Mn2(CO)10 in Supercritical CO2 // INEOS OPEN. 2023. Vol. 2, № 1. P. 27–33.

УДК 666.3

Голубев Э.В., Епишкина К.Е., Уварова А.А., Абрамов А.А.

Процесс формирования теплоизоляционного покрытия с внедренным аэрогелем на основе диоксида кремния

Голубев Эльдар Валерьевич – ассистент, аспирант кафедры химического и фармацевтического инжиниринга; golubev.e.v@muctr.ru
Епишкина Ксения Евгеньевна – магистрант 1 курса кафедры химического и фармацевтического инжиниринга;
Уварова Анастасия Анатольевна – младший научный сотрудник кафедры химического и фармацевтического инжиниринга
Абрамов Андрей Александрович – старший преподаватель кафедры химического и фармацевтического инжиниринга;
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе рассмотрен подход к получению теплоизоляционного покрытия на основе водной акриловой смолы и микрочастиц гидрофобного аэрогеля на основе диоксида кремния. Проведена комплексная характеристика аэрогеля методами низкотемпературной адсорбции азота, определения краевого угла смачивания, инфракрасной спектроскопии, термогравиметрического анализа и анализа распределения частиц по размерам. Получены композиционные покрытия с различным содержанием аэрогеля и исследована их теплопроводность. Показана перспективность использования полученного материала в качестве наполнителя теплоизоляционных лакокрасочных композиций.
Ключевые слова: аэрогель на основе диоксида кремния, теплоизоляционное покрытие

Process of forming a thermal insulation coating incorporating silica-based aerogel

Golubev E.V., Epishkina K.E, Uvarova A.A., Abramov A.A.
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

This study examines an approach to producing a thermal insulation coating based on water-borne acrylic paint and hydrophobic silica-based aerogel microparticles. The aerogel was comprehensively characterized using low-temperature nitrogen adsorption, contact angle measurement, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, and particle size distribution analysis. Composite coatings with varying aerogel contents were prepared, and their thermal conductivity was investigated. The potential of the resulting material as a filler for thermal insulation paint compositions is demonstrated.
Key words: silica-based aerogel, thermal insulation coating

Введение

Разработка энергоэффективных теплоизоляционных материалов является одним из актуальных направлений современной химической технологии. Перспективным подходом является создание тонкослойных теплоизоляционных покрытий, сочетающих технологичность нанесения полимерных лакокрасочных материалов с низкой теплопроводностью пористых наполнителей [1,2]. В последние годы значительное внимание уделяется композициям на основе диоксида кремния и водных полимерных связующих [3]. Показано, что введение гидрофобного аэрогеля на основе диоксида кремния в водные акриловые системы позволяет получать покрытия с низким коэффициентом теплопроводности, однако эффективность материала определяется не только содержанием наполнителя, но и его пористой структурой, поверхностными свойствами и взаимодействием с полимерной матрицей [4].

При использовании аэрогеля на основе диоксида кремния в тонкослойных теплоизоляционных покрытиях одной из ключевых характеристик является степень гидрофобности поверхности. Гидрофобизация позволяет изменить взаимодействие поверхности частиц с водой за счёт модификации поверхностных силанольных групп. С другой стороны, высокая гидрофобность частиц может затруднять их равномерное смачивание и распределение в водной среде, способствовать образованию агломератов и, как следствие, влиять на структуру формируемого покрытия. В связи с этим при разработке композиции необходимо учитывать не только степень гидрофобизации, но и дисперсность аэрогеля, характер распределения частиц и особенности взаимодействия наполнителя с акриловой матрицей.

Целью работы является разработка процесса формирования тонкослойного теплоизоляционного покрытия на основе водной акриловой смолы с внедренным аэрогелем на основе диоксида кремния и определение ключевых характеристик полученной композиции.

Экспериментальная часть

Аэрогель диоксида кремния (SiO_2) был получен методом золь-гель синтеза с последующей сверхкритической сушкой. Массовое соотношение компонентов ТЭОС : ИПС : HCl (0,01 М) : NH3 (0,6 М) = 1 : 7 : 3,5 : 2,7. Гидролиз проводили при перемешивании на магнитной мешалке в течение 8 часов. Затем добавляли аммиак и перемешивали 2

минуты для инициирования поликонденсации. Время гелеобразования составляло 30 минут. После гелеобразования проводился этап замены растворителя с целью замещения воды в порах на изопропиловый спирт. Замена осуществлялась до достижения равновесия в составе жидкости в порах, что позволяло проводить процесс сверхкритической сушки. После завершения сверхкритической сушки образцы аэрогеля измельчались в течение 7 минут в лабораторной мельнице.

Для исследования распределения по размерам частиц аэрогеля SiO_2 были получены их микрофотографии с помощью оптического микроскопа на камере Горяева (Рис. 1, а). Измерение проводилось с использованием объектива микроскопа 4x/0.10. Учитывая, что на окуляре микроскопа указывается увеличение 10x, общее оптическое увеличение составило ×40. Для обеспечения репрезентативности выборки регистрировали 5–10 изображений в случайных полях зрения для каждой серии образцов. Полученные изображения обрабатывали в программе ImageJ по единой методике [5]. На основе данных, полученных после обработки изображений, построены дифференциальные распределения частиц по размерам (Рис. 1, б). Дополнительно были получены снимки сканирующей электронной микроскопии (JEOL JSM-6510 в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева) при ускоряющем напряжении 15 кВ (Рис. 1, в).



(а) (б) (в)

Рис. 1. Результаты оптической (а) и сканирующей электронной (б) микроскопии, дифференциальное распределение частиц по размерам (в)

Визуальный анализ микрофотографий показывает, что частицы аэрогеля SiO_2 во всех случаях имеют неправильную, угловатую форму и склонны к агломерации. По результатам сканирующей электронной микроскопии наблюдается многоуровневая структура материала, которая характеризуется наличием плотного скопления частиц разного размера, от мелких до крупных (примерно до 100 мкм), что согласуется с данными оптической микроскопии. Для оценки воспроизводимости были проведены измерения трех независимых образцов. Полученные значения D50 (49,18– 51,45 мкм) и PDI (0,69–0,71) находятся в узком диапазоне, что подтверждает воспроизводимость размерного распределения частиц при повторных получениях.

Определение коэффициента теплопроводности осуществлялось с использованием измерителя теплопроводности ИТП МГ4 «100», принцип работы которого основан на методе стационарного теплового потока. С целью определения коэффициента теплопроводности была получена композиция «акриловая смола - аэрогель» посредством перемешивания в течение 10 минут с использованием верхнеприводной мешалки. Полученная композиция «акриловая смола - аэрогель» была нанесена на поликарбонатную подложку (Рис. 2, а-в), после чего осуществлялось измерение. На Рис. 2, г представлена капля воды в процессе определения краевого угла смачивания теплоизоляционного покрытия.



(а) (б) (в) (г)

Рис.2. Тонкослойные теплоизоляционные покрытия, нанесенные на подложку с концентрацией аэрогеля: (а) 10 об.%; (б) 50 об.%; (в) 70 об.% и капля воды на гидрофобном теплоизоляционном покрытии (г).

Угол смачивания составляет 130°, что также указывает на ярко выраженную гидрофобность. Форма капли стабильна, с выраженной границей раздела фаз и умеренно расширенным основанием.

В результате были получены коэффициенты теплопроводности подложки с теплоизоляционным покрытием в зависимости от объемной доли внедренных частиц аэрогеля. Коэффициент теплопроводности теплоизоляционного покрытия определялся в соответствии с уравнением (1):

$$\lambda = \frac{h}{\frac{(H+h)}{\lambda_1} - \frac{H}{\lambda_2}} \quad (1)$$

где λ , λ_1 , λ_2 – коэффициенты теплопроводности покрытия, подложки с покрытием и подложки соответственно, Вт/(м·К); h, H – толщина подложки и покрытия соответственно, м.

Полученные экспериментально и рассчитанные коэффициенты теплопроводности представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Коэффициенты теплопроводности покрытия

Объемная доля аэрогеля, об.%	λ_1, Вт/(м·К)	λ, Вт/(м·К)
0	0.112	0.052
10	0.111	0.051
50	0.091	0.028
70	0.09	0.028

При добавлении 10% аэрогеля в акриловую основу коэффициент теплопроводности незначительно снижается в сравнении с покрытием без аэрогеля. Это связано с недостаточным количеством аэрогеля и, как следствие, отсутствием формирования непрерывной теплоизоляционной сетки. Структура сохраняется преимущественно полимерной, теплоперенос осуществляется в основном через матрицу. С увеличением объемной доли до 50% отмечается существенное снижение коэффициента теплопроводности, что указывает на формирование частично перекрывающейся аэрогельной структуры, способной эффективно препятствовать переносу тепла. При достижении объемной доли аэрогеля 70% коэффициент теплопроводности не изменяется в значительной степени, что указывает на предельную теплоизоляционную эффективность – дальнейшее увеличением объемной доли аэрогеля не приводит к снижению коэффициента теплопроводности, а эффективность теплоизоляции ограничена физическими свойствами самого материала.

Заключение

В работе рассмотрен процесс формирования тонкослойного теплоизоляционного покрытия на основе водной акриловой смолы и микрочастиц аэрогеля на основе диоксида кремния. Полученный аэрогель после сверхкритической сушки подвергали механическому измельчению, при этом сформированные частицы характеризовались выраженной склонностью к агломерации. По результатам анализа распределения частиц по размерам значения D50 для независимых образцов находились в диапазоне 49,18-51,45 мкм, что свидетельствует о воспроизводимости процесса получения дисперсного наполнителя.

Введение аэрогеля в акриловую матрицу позволило получить покрытия с различным содержанием наполнителя и исследовать влияние его объемной доли на теплоизоляционные характеристики. Установлено, что увеличение содержания аэрогеля с 10 до 50 об.% сопровождается снижением коэффициента теплопроводности покрытия с 0,111 до 0,091 Вт/(м·К). При дальнейшем увеличении содержания аэрогеля до 70 об.% существенного изменения коэффициента теплопроводности не наблюдается, что указывает на достижение области, в которой дальнейшее увеличение количества наполнителя не приводит к заметному повышению теплоизоляционной эффективности.

Полученное покрытие характеризуется выраженной гидрофобностью: краевой угол смачивания составляет 130°. Данная характеристика имеет существенное значение при формировании композиции на основе водной акриловой матрицы, поскольку определяет взаимодействие частиц аэрогеля с дисперсионной средой и особенности формирования покрытия.

Таким образом, результаты работы показывают возможность формирования теплоизоляционного лакокрасочного покрытия на основе водной акриловой смолы с внедренными гидрофобными микрочастицами аэрогеля SiO_2. Установленная зависимость теплопроводности от содержания аэрогеля и полученные характеристики частиц создают основу для дальнейшей оптимизации состава и технологических параметров формирования покрытия.

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

Список литературы

1. Ruihong Sun, Yu Liu. A new vision in thermal insulation: A comprehensive review of silica aerogel coatings with sustainable potential // Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2026, 233, 116865.

2. Zhi Li, Zikang Chen, Yumin Duan, Jiahui Chen, Shengjie Yao, Longhui Peng, Weiwang Chen, Natalia Menshutina, Miao Liu. A review of silica aerogel based thermal insulation coatings: Preparation, properties and applications // Progress in Organic Coatings, 2025, 208, 109449.

3. F. Raoufi, Sh Montazeri, S. Rastegar, S. Asadi, Z. Ranjbar. Optimizing thermal insulation of waterborne acrylic coatings through controlled integration of hydrophobic silica aerogel: Experimental insights and advanced modeling // Journal of Materials Research and Technology, 2025, 38, 5630-5638.

4. Zulhelmi Alif Abdul Halim, Norhayati Ahmad, Muhamad Azizi Mat Yajid. Modifying commercial water-based acrylic paint with Rice husk-derived silica aerogel fillers for building thermal insulation // Progress in Organic Coatings, 2025, 201, 109114.

5. Гаврилова Н. Н. [и др.] Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов. – Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 52 с.

УДК 544.47

Лукьянов П.С., Мащенко Н.В., Богдан Т.В., Коклин А.Е., Богдан В.И.

Альдольная конденсация ацетона в сверхкритических условиях на станнате магния

[1]Лукьянов Петр Сергеевич – аспирант 1-ого года обучения, лаборант
sir.kotok@yandex.ru
[1]Мащенко Николай Витальевич – к.х.н.,
[1,2]Богдан Татьяна Вениаминовна – к.х.н., доцент
[1]Коклин Алексей Евгеньевич – к.х.н.,
[1,2]Богдан Виктор Игнатьевич – д.х.н., в.н.с.
[1]ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
Россия, Москва, 119991, Ленинский проспект, дом 47.
[2]ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет,
Россия, Москва, 119991, Ленинские горы, дом 1.

Исследована альдольная конденсация ацетона в сверхкритических условиях на гетерогенном катализаторе — станнате магния $MgSnO_3$. Катализатор получали двухстадийным методом: соосаждением из водных растворов $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ и $Mg(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ действием NaOH с образованием $MgSn(OH)_6$ и последующей прокалкой при 750 °C. Каталитические испытания проводили в проточном трубчатом реакторе при 250 и 300 °C и давлениях 80 или 120 атм, скорость подачи ацетона 0.30 мл/мин. Продукты идентифицировали методами ГХ и ГХ-МС. Показано, что $MgSnO_3$ проявляет активность и стабильность в сверхкритических условиях, обеспечивая конверсию ацетона до ~35 % при 300 °C и 120 атм. Основными продуктами являются мезитилоксид, изофорон и его изомеры; селективность по мезитилоксиду достигает 59–73 %. Применение сверхкритических условий позволяет снизить дезактивацию катализатора и отказаться от гомогенных щелочных или кислотных катализаторов.

Ключевые слова: ацетон, альдольная конденсация, сверхкритические условия, станнат магния, $MgSnO_3$, гетерогенный катализатор, мезитилоксид, изофорон, селективность, конверсия.

Transformation of hydrolysis lignin in sub- and supercritical acetonitrile

Lukyanov P.S[1,2], Mashchenko N.V.[1], Bogdan T.V.[1,2], Koklin A.E.[1], Bogdan V.I.[1,2]
[1]Institute of Organic Chemistry named after N.D. Zelinsky of the Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow.
[2]Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Russia, Moscow.

The aldol condensation of acetone under supercritical conditions over a heterogeneous catalyst—magnesium stannate $MgSnO_3$—was studied. The catalyst was prepared by a two-step method: co-precipitation from aqueous solutions of $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ and $Mg(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ with NaOH to form $MgSn(OH)_6$, followed by calcination at 750 °C. Catalytic tests were carried out in a flow-through tubular reactor at 250 and 300 °C and pressures of 80 or 120 atm, with an acetone feed rate of 0.30 mL/min. The products were identified by GC and GC–MS. It was shown that $MgSnO_3$ exhibits activity and stability under supercritical conditions, providing acetone conversion of up to ~35% at 300 °C and 120 atm. The main products are mesityl oxide, isophorone, and its isomers; selectivity for mesityl oxide reaches 59–73%. The use of supercritical conditions makes it possible to reduce catalyst deactivation and avoid homogeneous alkaline or acid catalysts.

Keywords: acetone, aldol condensation, supercritical conditions, magnesium stannate, $MgSnO_3$, heterogeneous catalyst, mesityl oxide, isophorone, selectivity, conversion.

Введение

Ацетон востребован в промышленности как растворитель, а также как сырьё для получения других растворителей — диацетонового спирта, оксида мезитила, изофорона, метилизобутилкетона и ряда других. Чаще всего такие вещества применяют в лакокрасочной и деревообрабатывающей отраслях. Их синтез из ацетона включает стадию альдольной конденсации, которая протекает в присутствии гомогенных катализаторов - растворов щелочей или минеральных кислот. Селективности добиваются через использование различных катализаторов или изменение условий протекания реакции [1]. При этом заметная часть себестоимости конечного продукта может уходить на переработку минеральных отходов. Поэтому перспективным направленем развития является переход к гетерогенным катализаторам. Одной из главных проблем их применения остается низкая стабильность катализаторов, которую обычно объясняют закоксовыванием поверхности и блокировкой активных центров [2]. В качестве одного из решений этой проблемы особо выделяется возможность осуществления реакции в сверхкритических условиях. В последнее время в литературе значительное внимание уделяется способам синтеза станнатов магния и щелочноземельных металлов, а также чистоте их фазового состава, что связано с их уникальными электрическими, оптическими и фотокаталитическими свойствами [3-4]. В данной работе продемонстрировано, что применение станната магния MgSnO3, в качестве гетерогенного катализатора альдольно-кротоновой конденсации ацетона в сверхкритическом состоянии реагента даёт

возможность решить проблему деактивации катализатора и с высокой селективностью получать ценные химические продукты.

Методическая часть

Приготовление катализатора:

Катализатор $MgSnO_3$ получали в две стадии. На первой стадии к водному раствору $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ и $Mg(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (эквимолярное соотношение солей олова и магния, суммарная концентрация 1.1 М) при комнатной температуре и интенсивном перемешивании медленно прикапывали 3.4 М раствор NaOH (уравнение 1). Полученный осадок перемешивали 60 мин, выдерживали 24 ч при комнатной температуре, после чего трижды промывали ресуспендированием в большом объёме дистиллированной воды. Через 24 ч осадок $MgSn(OH)_6$ сушили на воздухе при 120 °С в течение 8 ч.

$$SnCl_4 + Mg(NO_3)_2 + 6NaOH \rightarrow MgSn(OH)_6\downarrow + +4NaCl + 2NaNO_3 \quad (1)$$

На второй стадии для получения метастанната магния $MgSnO_3$ образец $MgSn(OH)_6$ прокаливали на воздухе в течение 4 ч при 750 °С (уравнение 2).

$$MgSn(OH)_6 \rightarrow MgSnO_3 + 3H_2O\uparrow \quad (2)$$

Каталитический эксперимент и идентефикация продуктов:

Реакцию конденсации ацетона ("х.ч.", очищенный перегонкой) проводили в трубчатом реакторе проточного типа из нержавеющей стали при температурах 250 и 300°С и давлениях 80 или 120 атм. Катализатор массой 0.50 г помещали в центр реактора, оставшийся объем заполняли кварцевым песком. Скорость подачи ацетона составляла 0.30 мл/мин. Нагрев реактора осуществляли в токе ацетона. Продукты реакции собирали в ловушке (пробы отбирали каждые 30 мин), и далее анализировали на газовом хроматографе Хроматэк Кристалл-5000 с капиллярной колонкой Thermo TR-5MS.

Идентификацию продуктов также проводили методом хромато-масс-спектрометрии с использованием хромато-масс-спектрометра (Thermo Focus DSQ II с колонкой Thermo TR-5MS) при следующих условиях: газ-носитель – гелий (1 мл/мин, 1:100), температура испарителя 200 ºС, температура детектора 200 ºС. Нагрев колонки от 40 до 200 ºС проводили со скоростью 5 град/мин. Диапазон регистрируемых значений m/z 35-250, 2,4 скан/с.

Конверсию ацетона (K) и селективность по продуктам (S) рассчитывали по следующим формулам:

$$K = (c0-c)/c0 \times 100\%$$

$$S(i) = c(i) / \sum c(k) \times 100\%,$$

где c0 и c - начальная и конечная концентрация ацетона, c(i) и $\sum c(k)$ – концентрация i-ого продукта и сумма концентраций всех продуктов реакции, соответственно.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Полученный образец $MgSn(OH)_6$ охарактеризован методами РФА и ДСК. Первый пик на кривой ДСК (рис. 1) при 108 °С соответствует испарению остаточной воды. Пик при 304 °С соответствует переходу гидроксидной формы в оксидную (по уравнению (2)). Сначала образуется аморфная форма, а при 754 °С происходит кристаллизация образца.

На дифрактограмме образца, прокаленного при 750 ºС, (рис. 2) проявляются рефлексы, относящиеся к фазе $MgSnO_3$. Высокий уровень фона указывает на присутствие аморфной фазы.

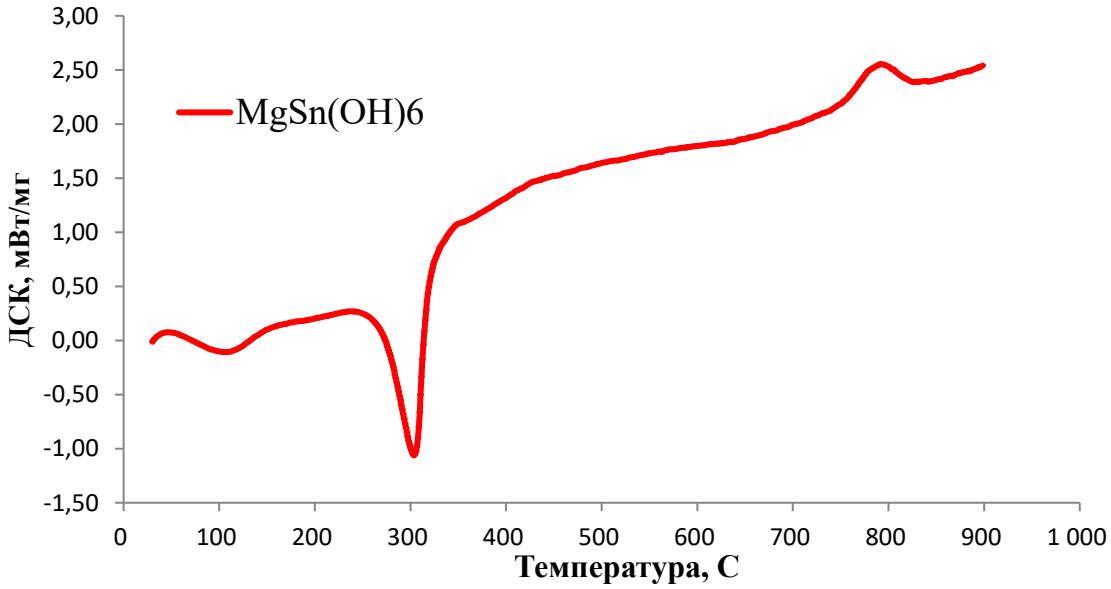


Рис.1. ДСК-кривые образца MgSn(OH)6

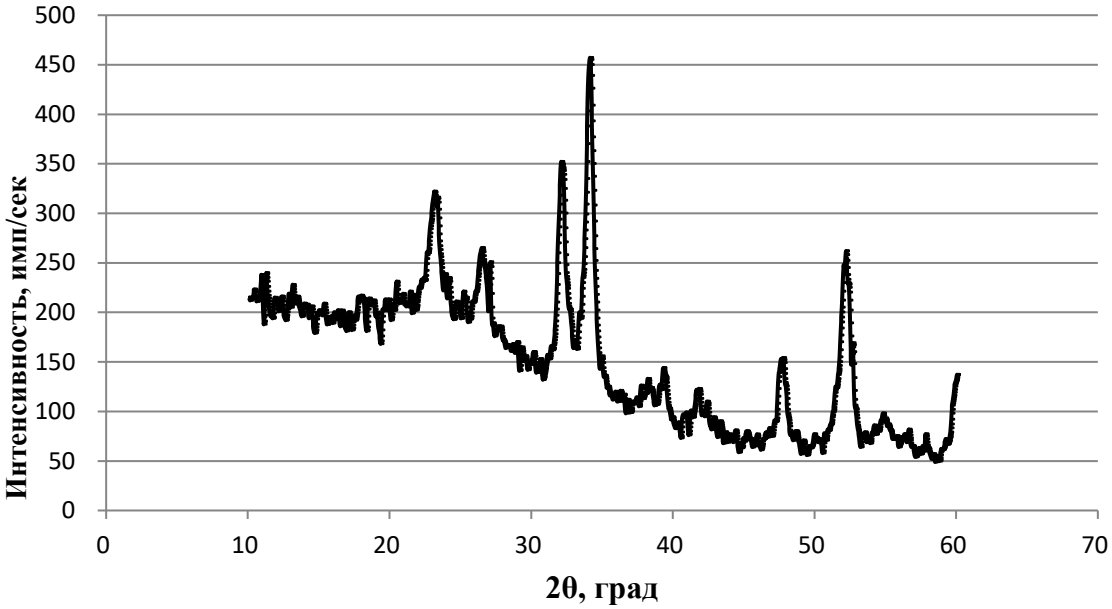


Рис.2. Рентгенограммы синтезированного $MgSnO_3$ после прокаливания при 750 °С.

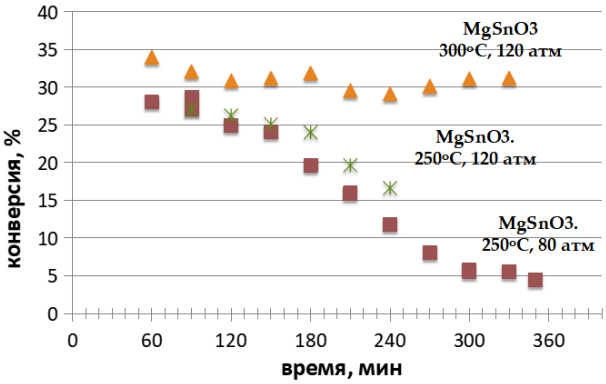


Рис.3. Конверсия ацетона в реакции конденсации ацетона на станнате магния в сверхкритических условиях и условиях газовой фазы.

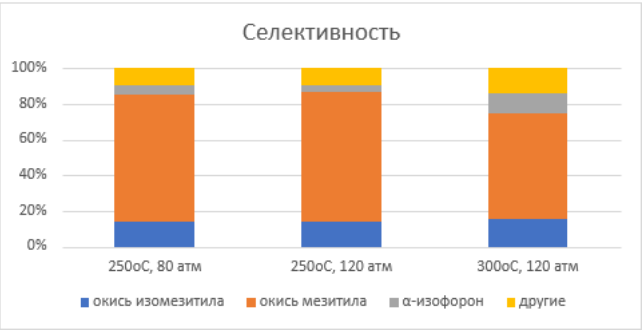


Рис.4. Селективность по продуктам в реакции конденсации ацетона на станнате магния в сверхкритических условиях и условиях газовой фазы.

Кроме того, были проведены каталитические испытания в реакции альдольно-кротоновой конденсации ацетона в газовых и сверхкритических условиях (при температурах 250 и 300°С, и давлении 80 и 120 атм). В сверхкритических условиях катализатор работает стабильно, в то время как в газовой фазе происходит деактивация катализатора (рис.3). Селективности по продуктам представленны на рис.4.

Заключение

В работе продемонстрирована возможность эффективного проведения альдольной конденсации ацетона на гетерогенном катализаторе $MgSnO_3$ в сверхкритических условиях. Синтезированный станнат магния охарактеризован методами РФА и ДСК; подтверждено образование фазы $MgSnO_3$ после прокалки при 750 °С. Каталитические испытания показали, что наибольшая конверсия ацетона (~35 %) достигается в сверхкритических условиях проведения реакции (при 300 °С и 120 атм). Основными продуктами реакции являются мезитилоксид, α- и β-изофорон, а также окись мезитила. Селективность по мезитилоксиду составляет 59–73 % в зависимости от условий. Важно, что в сверхкритическом состоянии реагента катализатор не теряет активность в течение длительного времени, что связано с подавлением закоксовывания и блокировки активных центров. Таким образом, $MgSnO_3$ может рассматриваться как перспективный гетерогенный катализатор для получения ценных продуктов альдольно-кротоновой конденсации ацетона, а сверхкритические условия являются эффективным способом повышения стабильности катализатора.

Список литературы:

1.G. S. Salvapati, K. V. Ramanamurty, M. Janardanarao, J. Mol. Catal., 1989, 54, 9;
2. V. K. Díez, C. R. Apesteguía, J. I. Di Cosimo, Stud. Surf. Sci. Catal., 2001, 139, 303;
3.Huang F., Yuan Z., Zhan H. et al. // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 83. № 1. P. 16.
4.Taherkhani A., Asghari A.T. // Adv. Mater. Res. 2011. V. 403. P. 640.

УДК 544.47

Абарина В.А., Мащенко Н.В., Богдан Т.В., Коклин А.Е., Богдан В.И.

Каталитические свойства феррита кобальта в реакции конденсации ацетона в сверхкритических условиях

[1,2]Абарина Верона Александровна – студент 3 курса
vera2006av@yandex.ru
[1]Мащенко Николай Витальевич – к.х.н., н.с.
[1,2]Богдан Татьяна Вениаминовна – к.х.н., доцент
[2]Коклин Алексей Евгеньевич – к.х.н., с.н.с
[1,2]Богдан Виктор Игнатьевич – д.х.н., в.н.с.
[1]ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
Россия, Москва, 119991, Ленинский проспект, дом 47.
[2]ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет,
Россия, Москва, 119991, Ленинские горы, дом 1.
В статье исследована каталитическая конверсия ацетона в сверхкритических условиях на феррите кобальта, синтезированном методами соосаждения и Печини. Каталитические испытания проводили в проточном трубчатом реакторе при температурах 350-400 °С. Основными продуктами реакции являются оксиды изомезитила и мезитила.
Ключевые слова: альдольно-кротоновая конденсация, ацетон, сверхкритические условия, феррит кобальта, гетерогенный катализ

Catalytic properties of cobalt ferrite in the acetone condensation reaction under supercritical conditions

Abarina V.A.[1,2], Mashchenko N.V.[1], Bogdan T.V.[1,2], Koklin A.E.[1], Bogdan V.I.[1,2]
[1]Institute of Organic Chemistry named after N.D. Zelinsky of the Russian Academy of Sciences,
Russia, Moscow.
[2]Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University,
Russia, Moscow.
The article investigates the catalytic conversion of acetone over cobalt ferrite synthesized by the Pechini method. Catalytic tests were carried out in a flow-through tubular reactor at temperature of 350-400 °. The main products are isomesityl and mesityl oxides.
Keywords: aldol condensation, acetone, supercritical conditions. cobalt ferrite, heterogeneous catalysis

Введение

Альдольно-кротоновая конденсация ацетона лежит в основе промышленного синтеза ряда ценных растворителей - диацетонового спирта, окиси мезитила, изофорона и метилизобутилкетона, применяемых в лакокрасочной промышленности (рис.1). Селективность этого процесса регулируется выбором катализатора или условий реакции. Особый интерес представляют гетерогенные катализаторы, преимущественно на основе оксидов металлов [1]. Основная проблема их использования — быстрая дезактивация вследствие зауглероживания поверхности и блокирования активных центров [2,3,4]. Перспективным решением является проведение реакции в сверхкритических условиях [3, 4]. Критические параметры ацетона сравнительно низки ($T_{кр}$ = 235.5 °C, $P_{кр}$ = 4.7 МПа), что позволяет относительно просто достичь сверхкритического режима в ходе процесса.

Феррит кобальта $CoFe_2O_4$ структурного типа шпинели представляет интерес в каталитических процессах. Он показал активность в качестве катализатора при проведении органического синтеза в реакторах периодического типа в синтезе производных арилиденбарбитуровой кислоты в водном растворе этанола [5], для синтеза тиазолохинолин-9-она в водной среде [6], в окислении алкенов [7], а также в альдольной конденсации альдегидов и кетонов в среде этанола. Для синтеза феррита кобальта используют разные методы: сплавление [8], соосаждение [9, 10, 11], гидротермальный [3], золь-гель [12] и другие. В литературе отмечается, что синтезированные разными способами образцы феррита кобальта отличаются по размеру, морфологии, катионному распределению и в итоге проявляют разные свойства.

В настоящей работе исследованы каталитические свойства образцов феррита кобальта, синтезированных методами соосаждения и Печини, в реакции конденсации ацетона в сверхкритических условиях при температурах 350 и 400°C.

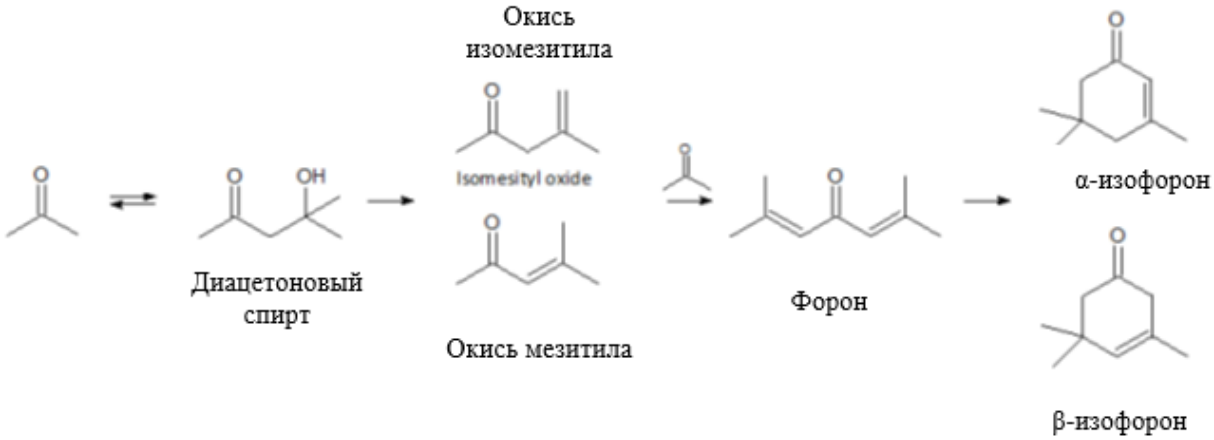


Рис.1. Схема реакции конденсации ацетона

Экспериментальная часть

Синтез феррита кобальта

1) Соосаждение.

а) Хлоридно-нитратный метод

Феррит кобальта был получен из солей: хлорида кобальта(II) и нитрата железа(III) согласно уравнению (1).

$CoCl_2 + 2\ Fe(NO_3)_3 + 8\ NaOH = CoFe_2O_4 + 2\ NaCl + +6\ NaNO_3 + 4\ H_2O$ (1)

Хлорид кобальта(II) и нитрат железа(III) растворили в воде при 80 °С, добавили раствор гидроксида натрия, перемешали. Образовавшийся осадок промыли водой и высушили при 75 °С, далее осадок прокалили при температуре 500°С. Методика синтеза подробно описана в работах [10, 11].

б) Нитратный метод

Феррит кобальта был получен из солей: нитратов кобальта(II) и железа(III) согласно уравнению (2).

$Co(NO_3)_2 + 2\ Fe(NO_3)_3 + 8\ NaOH = CoFe_2O_4 + +8\ NaNO_3 + 4\ H_2O$ (2)

Хлорид кобальта(II) и нитрат железа(III) растворили в воде при 80 °С, добавили раствор гидроксида натрия, перемешали. Образовавшийся осадок промыли водой и высушили при 75 °С, далее осадок прокалили температуре 1000°С. Методика синтеза подробно описана в работе [10].

2) Метод Печини.

Методом Печини феррит кобальта был получен из нитратов кобальта(II) и железа(III) согласно уравнению (3). Нитраты кобальта и железа растворили в воде, добавили лимонную кислоту и аммиак до pH = 7, упарили, высушили и прокалили при 1000 °С. Методика синтеза подробно описана в работе [13].

$Co(NO_3)_2 + 2Fe(NO_3)_3 + C_6H_8O_7 + 8NH_3 + 4H_2O = =CoFe_2O_4 \times C_6H_8O_7 + 8NH_4NO_3$ (3)

Каталитический эксперимент

Реакция конденсации ацетона (“х.ч.”, очищенный перегонкой) была проведена в трубчатом реакторе проточного типа из нержавеющей стали при двух температурах: 350 °С и давлении 110 атм, время эксперимента – 4ч; 400 °С и давлении 120 атм, время эксперимента – 5ч. При 350 °С исследовали образцы, полученные методом соосаждения. При 400 °С исследовали образцы, полученные нитратным методом и методом Печини.

Катализатор массой 0.50 г был помещен в центр реактора, оставшийся объем заполнялся кварцевым песком. Скорость подачи ацетона составляла 0.30 мл/мин. Нагрев реактора осуществляли в токе ацетона. Продукты реакции собирали в ловушке. Отбор проб проводился каждые 30 минут, пробы анализировали на газовом хроматографе Хроматэк Кристалл-5000 (ЗАО СКБ "Хроматэк", Россия) с капиллярной колонкой Thermo TR-5MS.

Результаты и их обсуждение.

На рис. 2 приведены селективности по продуктам реакции. При 350 и 400 °С все катализаторы дают в качестве основного продукта изомерные окиси мезитила. При 350 °С на катализаторе, полученном нитратным способом, селективность по изомерным окисям мезитила составляет около 60%. При 400 °С возрастает селективность по продуктам глубокой конденсации. На катализаторе, полученном хлоридно-нитратным методом, при 350 °С заметно возрастает селективность по β-изофорону (порядка 30%). Селективность по изомерным окисям мезитила на катализаторе, синтезированным по методу Печини, составляет около 70%, при 400 °С повышена селективность по продуктам глубокой конденсации (C_{9+}) до 26%.

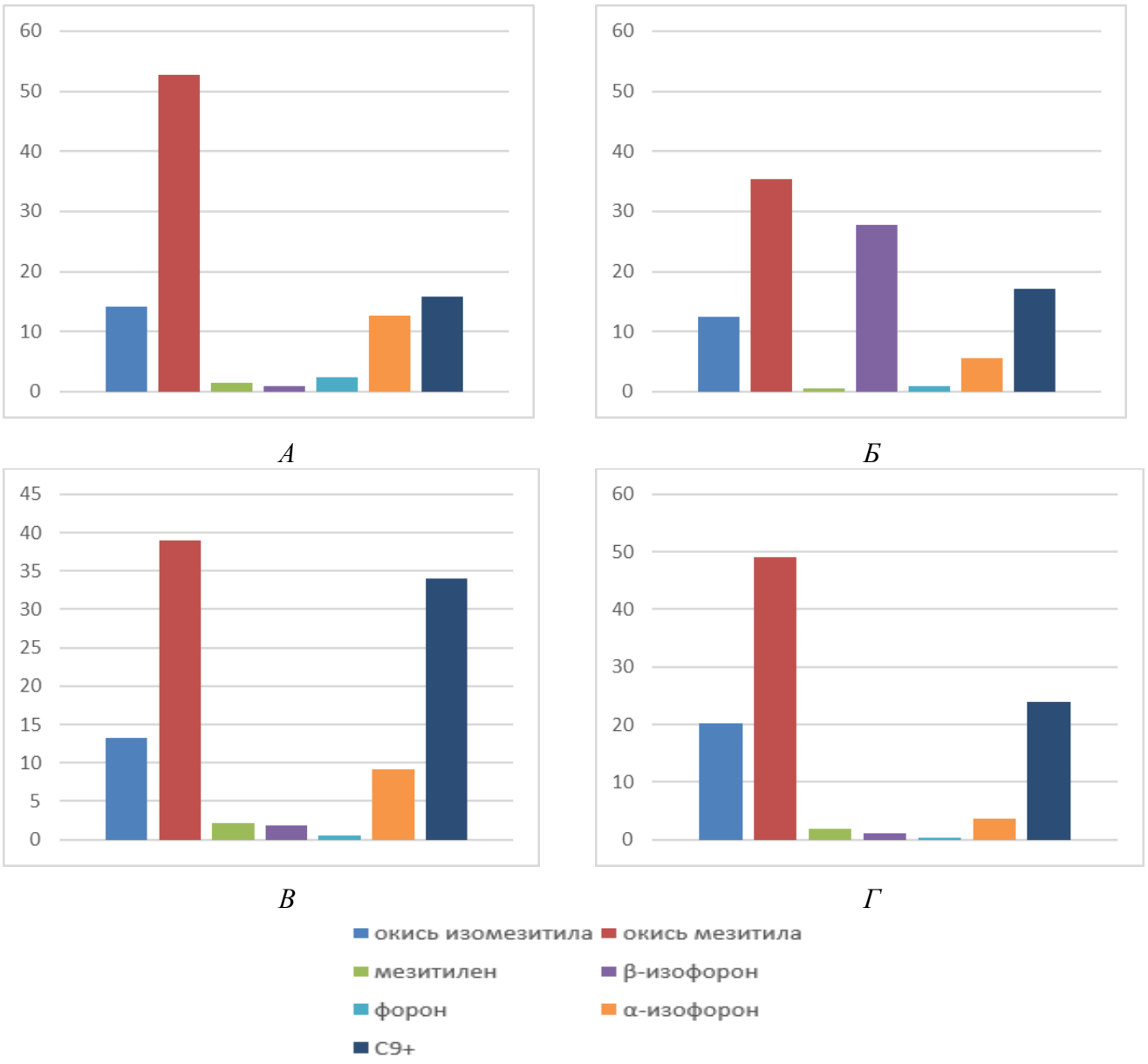


Рис.2. Селективности по продуктам конденсации ацетона на катализаторе $CoFe_2O_4$: А - полученным хлоридно-нитратным методом в реакции при 350 °С; Б - полученным нитратным методом в реакции при 350 °С; В - полученным нитратным методом в реакции в реакции при 400 °С; Г - полученным методом Печини в реакции при 400 °С.

На рис. 3 приведена зависимость конверсии ацетона от времени при конденсации ацетона на феррите кобальта, полученных разными методами при катализаторе $CoFe_2O_4$ при 350 и 400 °С. При 350 °С катализаторы, синтезированные методом соосаждения показывают близкие конверсии на уровне порядка 35%. Катализатор, синтезированный методом Печини, в реакции при 400 °С быстро дезактивируется. Начальная конверсия на уровне 20%, через 2 часа уменьшается до 10%.

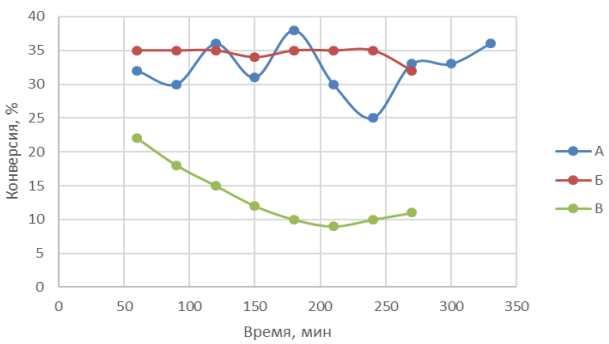


Рис. 3. Зависимость конверсии ацетона от времени при конденсации ацетона на катализаторе $CoFe_2O_4$: А - образец, полученный нитратным способом, при 350 °С; Б - образец, полученный хлоридно-нитратным способом, при 350 °С; В - образец, полученный методом Печини, при 400 °С.

Выводы

Метод получения феррита кобальта влияет на направление конденсации ацетона и селективность по продуктам, образующимся в ходе реакции.

Список литературы:

1. Богдан Т.В., Красников П.А., Смирнов А.В., Коклин А.Е., Мащенко Н.В., Богдан В.И. Утилизация ацетона – побочного продукта кумольного производства фенола – альдольной конденсацией на катализаторе BaSnO3 // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах, 2022. Т. 507. С. 67–73.

2. Díez V.K., Apesteguía C.R., Di Cosimo J.I. Deactivation of MgAlOx mixed oxides during aldol condensation reactions of ketones // Stud. Surf. Sci. Catal., 2001. Vol. 139. P. 303–310.

3. Вещицкий Г.А., Смирнов А.В., Мащенко Н.В., Коклин А.Е., Богдан В.И. Самоконденсация ацетона на станнате стронция в сверхкритических условиях // Сверхкритические флюиды: теория и практика, 2021. Т. 16(2). С. 57–62.

4. Коклин А.Е., Хасянова Г.М., Глухов Л.М., Богдан В.И. Конденсация ацетона на катализаторе CaO-SnO2 // Известия АН. Серия химическая, 2017. Т. 66(3). С. 488–490.

5. Rajput J.K., Kaur G. CoFe2O4 nanoparticles: An efficient heterogeneous magnetically separable catalyst for «click» synthesis of arylidene barbituric acid derivatives at room temperature // Chin. J. Catal., 2013. Vol. 34(9). P. 1697–1704.

6. El-Remaily M.A.E.A.A.A., Hamad H.A. Synthesis and characterization of highly stable superparamagnetic $CoFe_2O_4$ nanoparticles as a catalyst for novel synthesis of thiazolo[4,5-b]quinolin-9-one derivatives in aqueous medium // J. Mol. Catal. A: Chem., 2015. Vol. 404–405. P. 148–155.

7. Kooti M., Afshari M. Magnetic cobalt ferrite nanoparticles as an efficient catalyst for oxidation of alkenes // Sci. Iran., 2012. Vol. 19(6). P. 1991–1995.

8. Rasmussen M.J., Najmi S., Innocenti G., Medford A.J., Sievers C., Medlin J.W. Supported molybdenum oxides for the aldol condensation reaction of acetaldehyde // J. Catal., 2022. Vol. 408. P. 216–226.

9. Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мащенко Н.В., Богдан В.И. Структура и каталитические свойства станната магния в реакции конденсации ацетона // Журнал физической химии, 2022. Т. 96, № 11. С. 1569–1577.

10. Богдан Т.В., Мащенко Н.В., Панкратов Д.А., Чернавский П.А., Абарина В.А., Коклин А.Е., Лукьянов П.С., Мишанин И.И., Богдан В.И. Структура и свойства феррита кобальта, синтезированного методом соосаждения // Журнал структурной химии, 2025. Т. 66, № 11. 156410.

11. Лукьянов П.С., Богдан Т.В., Мащенко Н.В., Купреенко С.Ю., Богдан В.И. Каталитические свойства феррита кобальта в реакции конденсации ацетона в сверхкритических условиях // Научные чтения Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Выпуск 2. Лунинские чтения 11 февраля 2026 г. Сборник статей. М.: КДУ, 2026. С. 205–209.

12. Hajalilou A., Mazlan S.A., Abbasi M., Lavvafi H. Fabrication of spherical CoFe2O4 nanoparticles via sol–gel and hydrothermal methods and investigation of their magnetorheological characteristics // RSC Adv., 2016. Vol. 6(92). P. 89510–89522.

13. Абарина В.А., Мащенко Н.В., Богдан Т.В., Коклин А.Е., Богдан В.И. Синтез катализатора феррита кобальта методом Печини и его использование в конденсации ацетона // Научные чтения Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Выпуск 2. Лунинские чтения 11 февраля 2026 г. Сборник статей. М.: КДУ, 2026. С. 11–13.

УДК 544.344.2

Мазанов С.В., Накипов Р.Р., Зарипов З.И., Соловьева А.О., Монахов И.И., Исаев А.Д.

Фазовые равновесия бинарных систем целевая компонента (эфир стеариновой жирной кислоты) – экстрагент

Мазанов Сергей Валерьевич, к.т.н., доцент, доцент кафедры теоретических основ теплотехники; serg989@yandex.ru
Накипов Руслан Рустамович, заведующий лабораторией на кафедре теоретических основ теплотехники;
Зарипов Зуфар Ибрагимович, д.т.н., проф., проф. кафедры теоретических основ теплотехники;
Соловьева Алина Олеговна, инженер кафедры теоретических основ теплотехники;
Монахов Иван Игоревич, аспирант кафедры теоретических основ теплотехники;
Исаев Алексей Дмитриевич, соискатель кафедры теоретических основ теплотехники.
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 68

Целью настоящей работы явилось исследование фазового состояния термодинамических систем «этилстеарат» с различными экстрагентами (диоксид углерода, этан, фреон R404A) в околокритической области состояния с использованием оптической ячейки высокого давления для определения условий реализации сверхкритических состояний.

Ключевые слова: фазовое равновесие, эфиры жирных кислот, этилстеарат, экстрагент

Phase equilibria of binary systems: target component (stearic acid ester) – extractant

Mazanov S.V., Nakipov R.R., Zaripov Z.I., Solovyeva A.O., Monakhov I.I., Isaev A.D.
Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Kazan National Research Technological University", Kazan, Russia

The aim of this work was to study the phase state of thermodynamic systems "ethyl stearate" with various extractants (carbon dioxide, ethane, Freon R404A) in the near-critical region of state using a high-pressure optical cell to determine the conditions for the realization of supercritical states.

Key words: phase equilibrium, fatty acid esters, ethyl stearate, extractant

Введение

Для проектирования и расчета процессов и аппаратов сверхкритических флюидных технологий нужны надежные данные по фазовым равновесиям. Касательно получения биодизельного топлива важно знать критические параметры для бинарных смесей «эфир жирной кислоты - экстрагент». В качестве эфира жирной кислоты в работе рассмотрен этилстеарат с различными экстрагентами (диоксид углерода, этан, фреон R404A).

Методическая часть

Фазовое состояние бинарных термодинамических систем изучено на экс-периментальной установке с оптической ячейкой высокого давления (рис. 1).

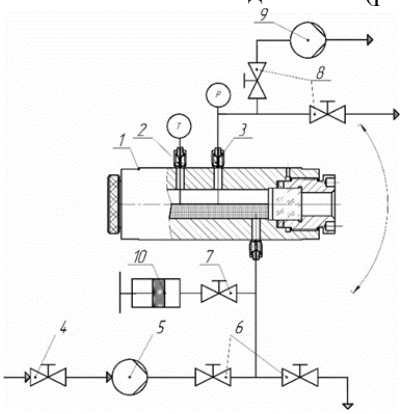


Рис. 1. Экспериментальная установка для исследования фазового состояния: 1 – оптическая ячейка; 2 – датчик температуры (термопара); 3 – датчик давления; 4 – вентиль подачи газа; 5 – насос высокого давления; 6,7,8 – вентили; 9 – вакуумный насос; 10 – поршневой пресс

Ячейка рассчитана на давления до 50 МПа и температуры до 473 К. Она включает цилиндрический корпус из стали 12Х18Н10Т, крышки и сапфировые окна; на корпусе есть штуцера для подключения систем заполнения и отбора проб, а также для измерения температуры и давления. Рабочий объем составляет 30 см³. Сапфировые окна герметизированы тефлоновыми кольцами. Температуру измеряют хромель-алюминиевой термопарой с точностью ±0,1 К, давление образцовым манометром; суммарная расширенная неопределенность измерений давления ±0,05 %.

Порядок проведения работы. Предварительно промытую ячейку (1) сушат вакуумным насосом, после чего нагревают до нужной температуры с помощью системы термостатирования, включающей электронагреватель, датчик температуры и регулятор ТРМ202. Для снижения теплопотерь ячейку снаружи покрывают теплоизоляцией. По достижении заданного температурного режима в ячейку через штуцер шприцевым насосом подают жидкий компонент, количество которого определяют весовым методом. После установления теплового равновесия насосом (5) проводят насыщение исследуемой жидкости. Газ подают при интенсивном перемешивании, вращая ячейку на ±45° вокруг оси. При достижении нужного давления систему выдерживают 30 мин. Равновесие в термодинамической системе подтверждают одним-двумя контрольными опытами – отбором проб на анализ или по изменению давления в оптической ячейке. После установления равновесия перемешивание прекращают. Процесс фазового

равновесия визуализируют через систему видеонаблюдения с внешней веб-камерой, записывая изображение на компьютер. Программа записи данных с экрана одновременно фиксирует изменение температуры и давления. Для визуализации растворения газа в жидкости и изменения его объема на торцевой зажимной гайке вокруг смотрового окна ячейки установлен реперный диск с горизонтальными линиями равного шага. В ходе работы можно отбирать пробы как жидкой, так и газовой фаз.

Отбор и анализ проб проводят следующим образом. Перед отбором пробоотборник взвешивают на электронных весах DEMCOM DA-224 (BEL Engineering® s.r.l., Италия) с точностью ±0,001 г. Пробоотборник подсоединяют к одной из коммуникаций оптической ячейки через полуоборотный микровентиль, что обеспечивает быстрый отбор. Для разделения пробы на газовую и жидкую фазы пробоотборник охлаждают и медленно выпускают газ. Унос растворенного вещества предотвращают установкой уловителя на выходе пробоотборника. Поскольку отбор пробы нарушает равновесную фазовую концентрацию, повторный анализ возможен только после установления равновесия при других параметрах.

Обработка данных осуществлена гравиметрическим (весовым) методом анализа проб жидкой и газовой фазы.

Экспериментальная часть

Экспериментально определены фазово-равновесные составы трех бинарных смесей этилстеарат с CO_2, этаном и фреоном R404A (рис. 2-4) при температурах от 313,15 до 357 К и давлениях до 20 МПа.

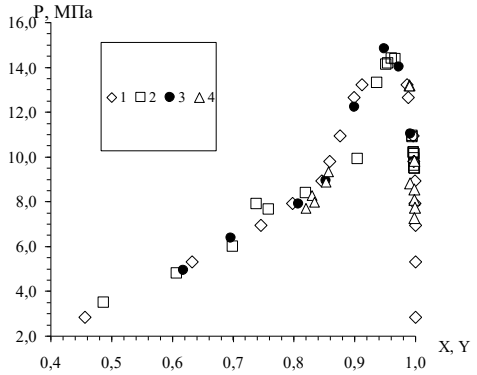


Рис. 2. Диаграммы фазового равновесия для бинарных систем: «CO_2-этилстеарат» при T=313,15 К: 1 – [1], 2 – [2], 3 − [3]; 4 - н. р.

Результаты исследования фазового равновесия бинарной системы «этилстеарат-CO_2» (рис. 2) при температуре T=314,15 К согласуются с данными [1, 2] в пределах неопределенности измерений (± 5%). По результатам исследований фазового равновесия бинарной системы «этилстеарат−CO_2» и «этилстеарат−C_2H_6» определены критические точки: ($T_{кр}$=313,38 К $P_{кр}$=13,2 МПа) и ($T_{кр}$=312,6 К, $P_{кр}$=9,61 МПа). Критическая точка бинарной системы: «этилстеарат−фреон R404A: $T_{кр}$ = 357,3 К и $P_{кр}$ = 9,432 МПа.

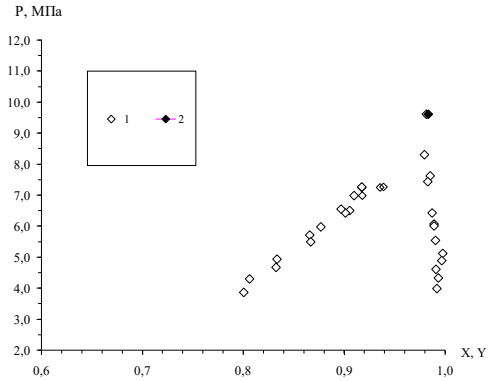


Рис. 3. Диаграммы фазового равновесия для бинарной системы: «C_2H_6-этилстеарат»:1- н. р., 2 – критическая точка.

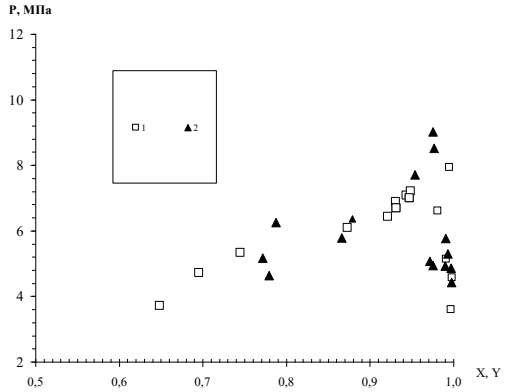


Рис. 4. Диаграммы фазового равновесия для бинарных систем: 1 – «Фреон R404A-этилолеат»; 2 – «Фреон R404A-этилстеарат».

Заключение

Полученные данные по фазовому равновесию бинарных систем «этилстеарат - экстрагент» показывают, что в случае использования этана снижается критическая температура и давление, что делает его перспективным экстрагентом для извлечения в последующем этилстеарата.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №23-79-10304-П, https://rscf.ru/project/_iykROSIX1nf170NJ4oRVB6bSyvqAjmkYlz5btP3s8Tvf022jjAuXgLoruiDpFsNlmDmkVYPVtI~/)

Список литературы

[1] Bharath R., Inomata H., Arai K., Shoji K., Noguchi Y., Vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide and fatty acid ethyl esters // Fluid Phase Equilibria, 1989. 50. p. 315-327.

[2] Brandalize M.V., Gaschi P.S., Mafra M.R., Ramos L.P., Corazza M.L., High-pressure phase equilibrium measurements and thermodynamic modeling for the systems involving CO_2, ethyl esters (oleate, stearate, palmitate) and acetone // Chemical Engineering Research and Design, 2014. 92. p. 2814–2825.

[3] Crampon C., Charbit G., Neau E., High-pressure apparatus for phase equilibria studies: solubility of fatty acid esters in supercritical CO_2 // Journal of Supercritical Fluids, 1999. 16. p. 11–20.

УДК 544.032.3

Рубцов Я.П., Паренаго О.О., Воробей А.М., Зуев Я.И.

Влияние условий переосаждения сульфата сальбутамола на размер и морфологию осаждаемых методом сверхкритического антисольвентного осаждения частиц

Рубцов Яков Павлович – студент 2 курса магистратуры МГУ, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии;
rubtsov.yasha@mail.ru
Паренаго Ольга Олеговна – к.х.н., заведующий лабораторией сверхкритических флюидных технологий;
Воробей Антон Михайлович – к.х.н., научный сотрудник лаборатории сверхкритических флюидных технологий;
Зуев Ярослав Игоревич – к.х.н., научный сотрудник лаборатории сверхкритических флюидных технологий;
ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, Москва, 119071, Ленинский проспект, д. 31.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, Москва, 119991, Ленинские горы, д. 1, стр. 51.

В работе исследовано влияние условий переосаждения сульфата сальбутамола методом сверхкритического антисольвентного осаждения (SAS) на размер и морфологию получаемых частиц. В качестве растворителя использован диметилсульфоксид (ДМСО). Впервые построены кривые фазового равновесия жидкость–газ для систем CO_2–ДМСО и CO_2–ДМСО–сульфат сальбутамола при температурах 40, 60 и 80 °C. Показано влияние числа фаз трёхкомпонентной системы и степени пересыщения на морфологию и размер частиц. Получены частицы микронного размера, перспективные для ингаляционного применения.
Ключевые слова: сверхкритический антисольвент, SAS, сульфат сальбутамола, диметилсульфоксид, фазовые равновесия, морфология частиц, микронизация

Influence of reprecipitation conditions of salbutamol sulfate on the size and morphology of particles precipitated by the supercritical antisolvent method

Rubtsov Ya.P.
Federal State Budgetary Institution of Science Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 31 Leninsky Prospect, 119071 Moscow, Russia
Lomonosov Moscow State University, Faculty of Fundamental Physicochemical Engineering, Moscow, Russia

The influence of the reprecipitation conditions of salbutamol sulfate by the supercritical antisolvent (SAS) method on the size and morphology of the obtained particles has been studied. Dimethyl sulfoxide (DMSO) was used as a solvent. Liquid–gas phase equilibrium curves for the CO_2–DMSO and CO_2–DMSO–salbutamol sulfate systems were constructed for the first time at temperatures of 40, 60 and 80 °C. The effect of the number of phases in the three-component system and the degree of supersaturation on the particle morphology and size is demonstrated. Micron-sized particles promising for inhalation application were obtained.
Key words: supercritical antisolvent, SAS, salbutamol sulfate, dimethyl sulfoxide, phase equilibria, particle morphology, micronization

Введение

В настоящее время микронизация с целью получения частиц с определёнными характеристиками представляет собой важную задачу в различных отраслях промышленности и науки. Существует множество разнообразных методов микронизации, включая процессы распылительной сушки, механического измельчения и антисольвентного осаждения. Однако все указанные выше методы обладают существенными недостатками, такими как термическая и механическая деструкция исходных материалов, значительные потери в процессе микронизации и сопутствующее загрязнение активных фармацевтических ингредиентов (АФИ) органическими растворителями, что в свою очередь делает невозможным их последующее использование [1].

В качестве альтернативных подходов, предотвращающих описанные проблемы, непрерывно развиваются технологии, основанные на использовании сверхкритических флюидов (СКФ). Сверхкритический флюид — это состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкой и газовой фазой. Любое вещество, находящееся при температуре и давлении выше критической точки, считается сверхкритическим флюидом. Методы, которые основываются на использовании сверхкритических флюидов, позволяют преодолевать препятствия, связанные с термическими и механическими факторами, минимизируют убытки в процессе микронизации и исключают загрязнение активных фармацевтических субстанций, обеспечивая возможность их дальнейшего применения с высокой эффективностью и безопасностью [2-3].

Особое внимание следует обратить на метод сверхкритического антисольвентного осаждения SAS (Supercritical AntiSolvent precipitation). По причине низкой растворимости большей части АФИ в сверхкритическом CO_2 (СК-CO_2) спектр объектов микронизации методом SAS достаточно широк [4-11]. Принцип работы метода SAS заключается в использовании СК-CO_2 в качестве антирастворителя:

при смешивании СК-CO_2 с раствором происходит пересыщение и быстрая кристаллизация микронизируемого вещества, что позволяет получать микро-, субмикро- и наночастицы. Важным преимуществом метода является возможность получения сухого микронизованного порошка за одну стадию. Дополнительные процедуры очистки получаемого продукта от остатков органического растворителя не требуются. Они могут быть заменены промывкой микронизата дополнительными порциями СК-CO_2 после завершения процесса осаждения.

Вероятно, главным преимуществом метода SAS является возможность тонкого управления размером и морфологией получаемых частиц, которая достигается путём варьирования многочисленных параметров процесса, сложным образом зависящих друг от друга. Одним из важных факторов, который оказывает наибольшее влияние на морфологию и размер осаждаемых частиц в методе SAS, является число фаз трёхкомпонентной системы (растворитель–CO_2–растворённое вещество), в которой проводится осаждение [12-14]. Данные относительно фазовых равновесий в таких трёхкомпонентных системах в подавляющем большинстве случаев отсутствуют в литературе и требуют отдельного экспериментального исследования.

Из литературных данных известно, что при осаждении аморфных частиц механизм осаждения может изменяться в зависимости от характера смешения CO_2 и раствора [15,16]. Если система является однофазной при любых соотношениях CO_2 и растворителя, то наблюдается образование микро- или наночастиц. Если раствор и CO_2 не смешиваются полностью и в ходе процесса наблюдается образование капель набухающего в CO_2 раствора микронизуемой субстанции, то происходит осаждение в виде полых микрочастиц размером вплоть до десятков микрон [17-21]. Кристаллические частицы осаждают, в основном, в условиях полной смешиваемости CO_2 и органического растворителя.

Целью работы было изучение влияния условий переосаждения фармацевтических субстанций на размер и морфологию получаемых методом сверхкритического антисольвентного осаждения частиц. В качестве объекта исследования был выбран сульфат сальбутамола — противоастматический ингаляционный препарат, для которого задача получения частиц заданной морфологии и размера особенно актуальна. Было изучено влияние пересыщения, а также числа фаз на размер и морфологию получаемых частиц сальбутамола.

Методическая часть

В литературе имеются данные, где кристаллизацию сальбутамола проводили с использованием метанола в качестве растворителя. В настоящей работе в качестве растворителя был выбран диметилсульфоксид (ДМСО). Его выбор был обусловлен высокой растворимостью в нём сульфата сальбутамола. Из литературных данных известно, что при микронизации сульфата сальбутамола из метанола частицы микронного размера получить не удалось, на выходе получали только субмикронные частицы. В настоящей работе особый интерес представляло получение частиц большего размера, порядка двух микрон, именно такой размер частиц позволит препарату оказывать нужный терапевтический эффект.

По предварительно полученным результатам было решено, что для достижения данной задачи очень перспективным растворителем является ДМСО в связи с его высокой вязкостью и значительно более высокой растворимостью в нём сальбутамола по сравнению с метанолом. Микронизацию методом SAS проводили в достаточно широком диапазоне давлений при трёх различных значениях температуры (40 °C, 60 °C, 80 °C) для обеспечения различных механизмов смешения CO_2 и раствора. Для подбора необходимых давлений и температур микронизации впервые были построены кривые равновесия жидкость–газ для системы CO_2–ДМСО–сульфат сальбутамола.

Для изучения фазовых равновесий систем CO_2–ДМСО и CO_2–ДМСО–сульфат сальбутамола в работе использовали установку рис. 1, включающую насос CO_2, игольчатые вентили, датчик давления, смотровую ячейку с электрической нагревательной рубашкой, термопару, магнитную мешалку и электронный блок контроля температуры и давления. Эксперименты по определению фазовых границ проводили при фиксированной концентрации сальбутамола 6 г/л.

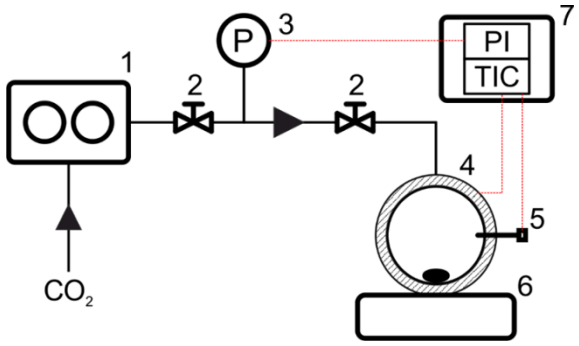


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – насос CO_2, 2 – игольчатые вентили, 3 – датчик давления, 4 – смотровая ячейка с электрической нагревательной рубашкой, 5 – термопара, 6 – магнитная мешалка, 7 – электронный блок контроля температуры и давления.

Экспериментальная часть

В работе впервые были построены кривые равновесия жидкость–газ для систем: CO_2–ДМСО при температуре 80 °C и CO_2–ДМСО–сульфат сальбутамола при трёх различных температурах (40 °C, 60 °C, 80 °C) и фиксированной концентрации сальбутамола (6 г/л) рис. 2. Было показано, как добавка низкомолекулярного полярного компонента в систему CO_2–растворитель влияет на смещение кривой равновесия жидкость–газ.

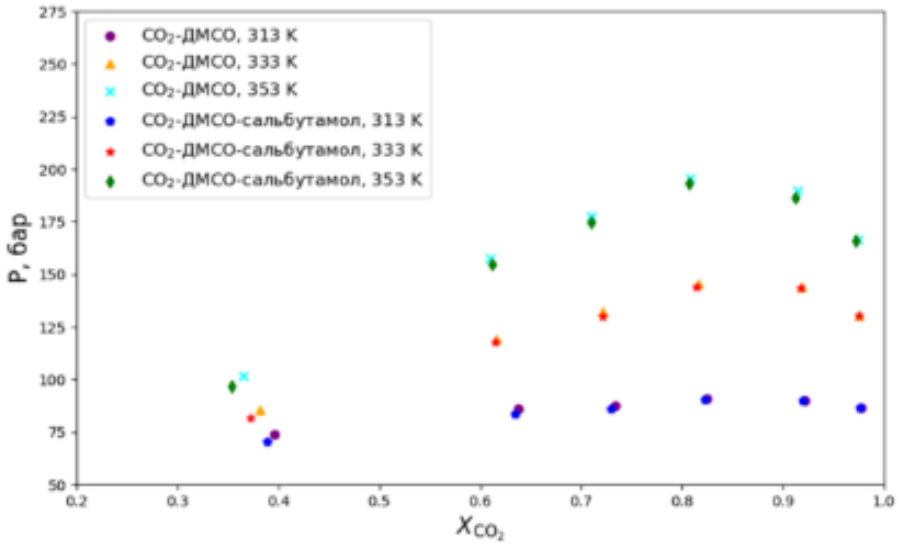


Рис. 2. Кривые равновесия жидкость – газ смесей ДМСО – CO2 и ДМСО – CO2 – сульфат сальбутамола при 40 °C, 60 °C и 80 °C.

В ходе работы была проведена серия опытов по микронизации сульфата сальбутамола методом сверхкритического антисольвентного осаждения в достаточно широком диапазоне давлений и температур. Также были изучены размер и морфология микронизованных частиц методом SAS. Установлено, что в условиях полной смешиваемости CO_2 и органического растворителя преимущественно образуются кристаллические частицы. При наличии области несмешиваемости возможно формирование полых микрочастиц. Использование ДМСО в качестве растворителя позволило получить частицы порядка двух микрон, что соответствует требованиям, предъявляемым к ингаляционным лекарственным формам.

Полученные результаты подтверждают, что число фаз трёхкомпонентной системы и степень пересыщения являются ключевыми параметрами, определяющими конечные характеристики частиц. Варьирование температуры и давления процесса позволяет целенаправленно изменять как размер, так и морфологию осаждаемого продукта.

Заключение

Таким образом, в ходе работы было исследовано влияние условий осаждения на размер и морфологию получаемых методом SAS частиц сульфата сальбутамола. Впервые построены кривые фазового равновесия для систем CO_2–ДМСО и CO_2–ДМСО–сульфат сальбутамола. Полученные результаты демонстрируют, как характеристики системы определяют конечные свойства частиц, что открывает возможности для более точного управления процессом микронизации и предоставляет ценные сведения, которые могут быть успешно применены другими исследователями в этой области.

Список литературы

1. Franco P., De Marco I. // Processes. 2020. Vol. 8. № 8. P. 938.
2. O'Sullivan A., Ryan K.M., Padrela L. // J. of Supercrit. Fluids. 2022. Vol. 187. P. 105645.
3. O'Sullivan A., Long B., Verma V., Ryan K.M., Padrela L. // Intern. J. Pharmaceutics. 2022. Vol. 621. P. 121798.
4. Franco P., De Marco I. // J. Supercrit. Fluids. 2021. Vol. 171. P. 105201.
5. Clercq S., Mouahid A., Gerard P., Badens E. // J. Supercrit. Fluids. 2018. Vol. 141. P. 29.
6. Ribas M.M., Sakata G.S.B., Santos A.E., Dal Magro C., Aguiar G.P.S., Lanza M., Oliveira J.V. // J. Supercrit. Fluids. 2019. Vol. 152. P. 104564.
7. Воробей А.М., Покровский О.И., Устинович К.Б., Кротова Ё.И., Паренаго О.О., Кунин В.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2015. Т. 10. № 2. С. 51.
8. Баграташвили В.Л., Егоров А.М., Кротова Ё.И., Миронов А.В., Панченко В.Я., Паренаго О.О., Попов В.К., Ревельский И.А., Тимашев П.С., Цыпта С.И. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2011. Т. 6. № 4. С. 88.
9. Воробей А.М., Покровский О.И., Устинович К.Б., Паренаго О.О., Кунин В.В., Мирошниченко А.Г. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13. № 1. С. 64.
10. Abuzar S.M., Hyun S.-M., Kim J.H., Park H.J., Kim M.-S., Park J.-S., Hwang S.-J. // Intern. J. of Pharmaceutics. 2018. Vol. 538. № 1. P. 1.
11. Хабриев И.О., Хайрутдинов В.Ф., Зарипов З.И., Гумеров Ф.М., Петров В.А., Кузнецова Л.В., Хузаханов Р.М. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2017. Т. 12. № 1. С. 50.
12. Vorobei A.M., Parenago O.O. // Russ. J. Phys. Chem. 2021. Vol. 95. № 3. P. 407.
13. Alekseev E.S., Alentiev A.Yu., Belova A.S., et al. // Russ. Chem. Rev. 2020. Vol. 89. № 12. P. 1337.
14. Esfandiari N. // J. of Supercrit. Fluids. 2015. Vol. 100. P. 129.

15. Reverchon E., De Marco I. // Chem. Eng. J. 2011. Vol. 169. № 1. P. 358.

16. Reverchon E., Caputo G., De Marco I. // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. Vol. 42. № 25. P. 6406.

17. Reverchon E., Adami R., Caputo G., De Marco I. // J. Supercrit. Fluids. 2008. Vol. 47. № 1. P. 70.

18. Reverchon E., De Marco I., Torino E. // J. Supercrit. Fluids. 2007. Vol. 43. № 1. P. 126.

19. Кудряшова Е.В., Ле-Дейген И.М., Суховерков К.В., Филатова Ё.Ю., Клячко Л.К., Воробей А.М., Покровский О.Л., Устинович К.Б., Паренаго О.О., Антонов Е.Л., Датаев А.Г., Кротова Ё.И., Попов В.К., Егоров А.М. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2015. Т. 10. № 4. С. 52.

20. Hsieh C.-M., Vrabec J. // J. of Supercrit. Fluids. 2015. Vol. 100. P. 160.

21. Dukhin S.S., Shen Y., Dave R., et al. // Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 2005. Vol. 261. № 1. P. 163.

УДК 544.774.2:615.4

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

Изучение характеристик поверхности аэрогелей на основе нанокристаллической целлюлозы и диоксида кремния при импрегнации мефенамовой кислотой в сверхкритическом диоксиде углерода при различных температурах

Кузьмиков М.С. – стажер-исследователь НИО 1, аспирант;
kms@isc-ras.ru
Дышин Алексей Александрович. – к.х.н., научный сотрудник НИО 1;
Краев Антон Сергеевич. – к.х.н., научный сотрудник НИО 3;
Опарин Роман Дмитриевич – к.х.н., старший научный сотрудник НИО 1;
Киселев Михаил Григорьевич – д.х.н., директор, заведующий НИО 1;
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Россия, г. Иваново, 153045, ул. Академическая, д. 1.

Проведён анализ структурных изменений аэрогелей на основе нанокристаллической целлюлозы и диоксида кремния при импрегнации мефенамовой кислотой в среде сверхкритического диоксида углерода при 80 и 140 °С. Методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота показано, что для аэрогелей из нанокристаллической целлюлозы процесс импрегнации при 80 °С не значительно изменяет мезопористую структуру носителя, а при 140 °С происходит перестройка каркаса с увеличением числа пор диаметром около 3 нм. Для аэрогелей из диоксида кремния повышение температуры импрегнации снижает удельную поверхность и объём пор полученных композитов. Температурный режим импрегнации определяет изменение структурных характеристик композитов.

Ключевые слова: аэрогели, нанокристаллическая целлюлоза, SiO_2, мефенамовая кислота, сверхкритический CO_2, импрегнация.

Study of surface characteristics of aerogels based on nanocrystalline cellulose and silicon dioxide upon impregnation with mefenamic acid in supercritical carbon dioxide at different temperatures

Kuzmikov M.S., Dyshin A.A., Kraev A.S., Oparin R.D., Kiselev M.G.
Institute of Solution Chemistry of the RAS, Ivanovo, Russia

An analysis of structural changes in aerogels based on nanocrystalline cellulose and silicon dioxide upon impregnation with mefenamic acid in supercritical carbon dioxide at 80 and 140 °C was carried out. Using low-temperature nitrogen adsorption–desorption, it was shown that for nanocrystalline cellulose aerogels, the impregnation process at 80 °C does not significantly change the mesoporous structure of the carrier, while at 140 °C a rearrangement of the framework occurs with an increase in the number of pores with a diameter of about 3 nm. For silicon dioxide aerogels, an increase in impregnation temperature reduces the specific surface area and pore volume of the resulting composites. The temperature regime of impregnation determines the change in the structural characteristics of the composites.

Key words: aerogels, nanocrystalline cellulose, SiO_2, mefenamic acid, supercritical CO_2, impregnation.

Введение

Системы доставки лекарственных средств с контролируемым высвобождением активных фармацевтических ингредиентов (АФИ) являются актуальным направлением биомедицины. Для слаборастворимых АФИ, включая нестероидные противовоспалительные средства, повышение биодоступности может достигаться включением в пористые матрицы-носители. Включение АФИ в такую матрицу может стабилизировать его аморфное состояние, предотвращая рекристаллизацию и увеличивая биодоступность [1]. Аэрогели из нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) обладают мезопористой структурой, высокой удельной поверхностью и биосовместимостью [2]. Сушка и импрегнация в сверхкритическом диоксиде углерода ($скCO_2$) позволяют проводить процессы в заданных условиях. Однако термодинамические параметры импрегнации могут влиять на морфологию и объёмные характеристики матрицы, что в последствии влияет на процесс высвобождение АФИ. Цель работы — изучение влияния температуры импрегнации мефенамовой кислотой в среде сверхкритического диоксида углерода на структурные характеристики аэрогелей на основе нанокристаллической целлюлозы и диоксида кремния.

Методическая часть

На начальном этапе были получены аэрогели на основе нанокристаллической целлюлозы и диоксида кремния путём сушки в среде сверхкритического диоксида углерода. Композитные материалы получали допированием указанных аэрогелей мефенамовой кислотой в среде сверхкритического диоксида углерода при температурах 80 и 140 °С, что описано в работе [3]. Затем образцы матриц-носителей исследованы после высвобождения мефенамовой кислоты.

Пористую структуру характеризовали методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Для изотерм определяли тип изотермы и форму гистерезисной петли. Затем рассчитывали удельную поверхность методом БЭТ, общий объём пор и распределение пор по размерам методом BJH.

Результаты и обсуждение

Изотермы адсорбции–десорбции азота исходного аэрогеля НКЦ соответствуют IV типу с петлей гистерезиса H4, что характерно для щелевидных мезопор. Для исходного аэрогеля SiO_2 также выявлена развитая мезопористая структура. На

Рисунке 1 и 2 приведены изотермы для исходного аэрогеля НКЦ, композитов НКЦ–МК (80, 140 °С) и образцов после высвобождения МК. На Рисунке 3 и 4 — распределение пор по размерам для этих образцов.

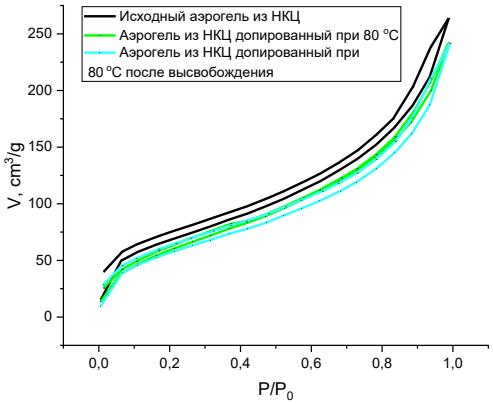


Рисунок 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота для исходного аэрогеля НКЦ, композитов НКЦ–МК и образцов после высвобождения МК, полученных при 80 °С.

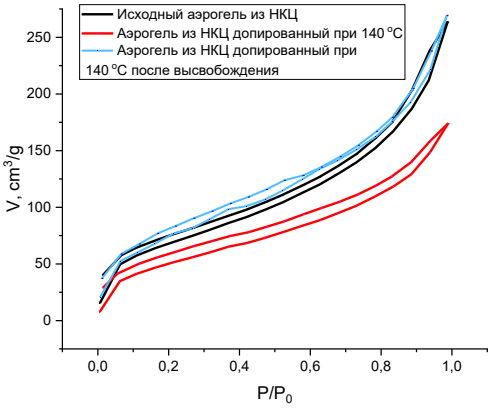


Рисунок 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота для исходного аэрогеля НКЦ, композитов НКЦ–МК и образцов после высвобождения МК, полученных при 140 °С.

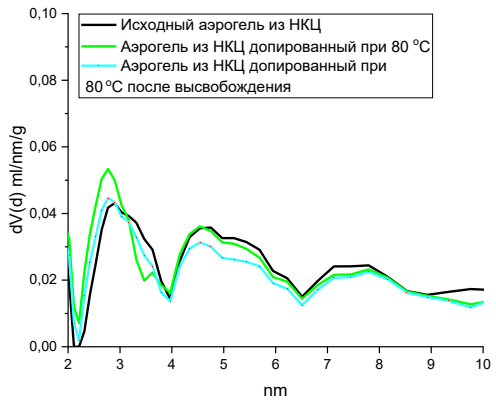


Рисунок 3. Распределение пор по размерам по модели BJH для аэрогелей и композитов на основе НКЦ, полученных при 80 °С.

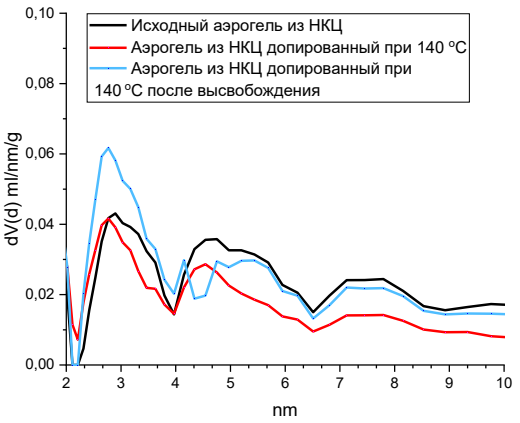


Рисунок 4. Распределение пор по размерам по модели BJH для аэрогелей и композитов на основе НКЦ, полученных при 140 °С.

Для композита на основе аэрогеля нанокристаллической целлюлозы, полученного его допированием мефенамовой кислотой при 80°С с последующим ее высвобождением в сверхкритическом диоксиде углерода при 140 °С, сохраняются основные характеристики поверхности исходного носителя. Тип изотермы (IV) и петля H4 не изменяются. Удельная поверхность исходного аэрогеля составляет 249,450 м²/г, объём пор — 0,336 см³/г, средний диаметр пор — 6,54067 нм. После импрегнации при 80 °С и после высвобождения мефенамовой кислоты значения параметров матрицы-носителя составляют: удельные поверхности 230,227 и 215,495 м²/г; объем пор 0,310 и 0,311 см³/г; средний диаметр пор 6,50168 и 6,93725 нм соответственно.

Для образцов, импрегнированных при 140 °С, после высвобождения мефенамовой кислоты зафиксированы изменения объёмных параметров каркаса. Увеличивается число пор размером около 3 нм. Тип изотермы (IV) и петля H4 сохраняются, что указывает на сохранение щелеобразной формы пор. Удельная поверхность и объём пор снижаются до 187,973 м²/г и 0,200 см³/г в процессе импрегнации, после высвобождения мефенамовой кислоты возрастают до 278,935 м²/г и 0,325 см³/г.

Предполагается, что механизм изменения пористой структуры, следующий: при 140 °С увеличивается концентрация мефенамовой кислоты в сверхкритическом диоксиде углерода, происходит заполнение пор и формирование аморфной фазы в объёмной части поры, что приводит к деформации пор вследствие расклинивающего давления [1]. Таким образом, импрегнация при 80°С не значительно изменяет мезопористую структуру носителя. Напротив, при 140 °С, за счет более высокой концентрации МК в объёмной фазе $скCO_2$, происходит необратимая перестройка пористой системы, что может повлиять на кинетику десорбции, механическую стабильность и профиль высвобождения.

Для аэрогелей на основе диоксида кремния исследования проведены в тех же температурных диапазонах. На рис. 5 и 6 представлены изотермы и распределение пор по размерам для исходного аэрогеля и композитов, полученных при 80 и 140 °C.

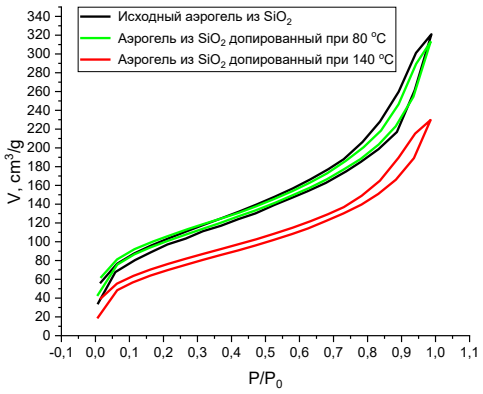


Рисунок 5. Изотермы адсорбции–десорбции азота и распределение пор по размерам для исходного аэрогеля SiO_2 и композитов SiO_2–МК, полученных при 80 °C.

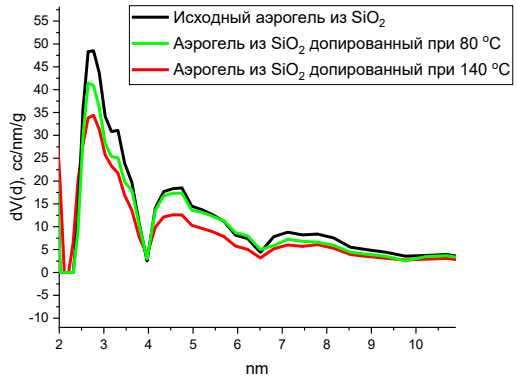


Рисунок 6. Изотермы адсорбции–десорбции азота и распределение пор по размерам для исходного аэрогеля SiO_2 и композитов SiO_2–МК, полученных при 140 °C.

Исходный аэрогель на основе диоксида кремния характеризуется удельной поверхностью 343,031 м²/г, объёмом пор 0,389 см³/г и средним диаметром пор 5,79043 нм. Анализ изотерм адсорбции–десорбции азота для исходного аэрогеля также указывает на наличие развитой мезопористой структуры. При импрегнации мефенамовой кислотой при 80 °C значения удельной поверхности, объёма пор и среднего диаметра пор составляют 347,439 м²/г, 0,368 см³/г и 5,57097 нм соответственно. При повышении температуры импрегнации до 140 °C наблюдается снижение удельной поверхности до 251,519 м²/г и объёма пор до 0,273 см³/г, тогда как средний диаметр пор составляет 5,65066 нм. Таким образом, повышение температуры импрегнации с 80 до 140 °C приводит к снижению удельной поверхности и объёма пор, что согласуется с увеличением степени заполнения пор матрицы. При этом диаметр пор при 140 °C выше, чем при 80 °C, но не превышает значения, характерного для исходного аэрогеля.

Заключение

Аэрогели на основе нанокристаллической целлюлозы и диоксида кремния обладают развитой мезопористой структурой. Для исходного аэрогеля на основе нанокристаллической целлюлозы изотерма соответствует IV типу с петлёй H4, что характерно для щелевидных пор.

Композиты импрегнированные мефенамовой кислоты в аэрогель на основе нанокристаллической целлюлозы при 80 °C с последующей обработкой в сверхкритическом диоксиде углерода при 140 °C не изменяют существенно трёхмерную структуру носителя. Удельная поверхность и объём пор композита и образца после высвобождения мефенамовой кислоты изменяются незначительно.

Композиты, импрегнированные при 140 °C с аналогичной последующей обработкой, отличаются перестройкой целлюлозной матрицы. После высвобождения мефенамовой кислоты увеличивается число пор около 3 нм. Предположительно это связано с разрушением микропор (r<3нм) под действием расклинивающего давления.

Для аэрогелей на основе диоксида кремния выявлена зависимость структурных характеристик от температуры импрегнации: при 140 °C удельная поверхность и объём пор снижаются по сравнению с исходным аэрогелем и образцом, полученным при 80 °C.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-13-00257-П.

Список литературы

1. Gurina D.L., Fashchevsky K.A., Oparin R.D., Dyshin A.A., Budkov Y.A., Kiselev M.G. Bridging experiment and molecular dynamics: Mefenamic acid confinement in nanocrystalline cellulose aerogels under $scCO_2$ conditions // Surfaces and Interfaces. 2026. Vol. 98. Art. 110545.

2. Voronova M.I., Gurina D.L., Surov O.V. Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Polycaprolactone Polymer Mixtures Reinforced by Cellulose Nanocrystals: Experimental and Simulation Studies // Polymers. 2022. Vol. 14, No. 2. Art. 340.

3. Oparin R.D., Kalikin N.N., Dyshin A.A., Kiselev M.G. Blocking of chemical reaction between mefenamic acid and carbon dioxide within pores of nanocrystalline cellulose aerogel // The Journal of Supercritical Fluids. 2026. Vol. 235. Art. 106979.

УДК 544.478

Васькова Д.В., Коклин А.Е., Богдан Т.В., Минаев Н.В., Богдан В.И.

Приготовление железосодержащих катализаторов методом абляции в сверхкритическом CO_2

Васькова Дарина Валерьевна, аспирант, Отделение «Институт фотонных технологий» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», Россия, 123182, Москва, Площадь Академика Курчатова, дом 1;
darinavaskova@mail.ru
Коклин Алексей Евгеньевич, к.х.н., с.н.с., Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Россия, Москва, 119991, Ленинский проспект, 47;
Богдан Татьяна Вениаминовна, к.х.н., доцент, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, Москва, 119991, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1;
Минаев Никита Владимирович, к.ф.-м.н., в.н.с., Отделение «Институт фотонных технологий» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», Россия, 123182, Москва, Площадь Академика Курчатова, дом 1;
Богдан Виктор Игнатьевич, д.х.н., в.н.с., Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Россия, Москва, 119991, Ленинский проспект, 47.

В работе предложен новый метод приготовления железосодержащих катализаторов гидрирования диоксида углерода с использованием лазерной абляции. Проведена серия экспериментов по гидрированию диоксида углерода на приготовленных катализаторах. Выполнен сравнительный анализ катализаторов, приготовленных методами лазерной абляции и пропитки носителя по влагоёмкости.

Ключевые слова: гидрирование, диоксид углерода, лазерная абляция, железосодержащий катализатор.

Preparation of iron-containing catalysts by ablation in supercritical CO_2

Vaskova D.V.[1], Koklin A.E.[2], Bogdan T.V.[3], Minaev N.V.[1], Bogdan V.I.[2]
[1]Division "Institute of Photon Technologies," Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics, NRC Kurchatov Institute, Moscow, Russia;
[2]N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia;
[3]Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Leninskiye Gory, 1, Building 3, GSP-1, Russia.

A novel method for preparing iron-containing catalysts for carbon dioxide hydrogenation using laser ablation is proposed. A series of experiments on carbon dioxide hydrogenation over the prepared catalysts has been carried out. A comparative analysis of catalysts prepared by laser ablation and by incipient wetness impregnation of the support has been performed.

Key words: hydrogenation, carbon dioxide, laser ablation, iron-containing catalyst.

Введение

В качестве катализаторов гидрирования диоксида углерода в углеводороды наибольшее внимание исследователей привлекают железосодержащие гетерогенные системы в силу своей экономической доступности и высокого потенциала прикладного использования. Традиционный метод синтеза железосодержащих катализаторов заключается в нанесении активных компонентов методом пропитки с последующей термической обработкой с формированием активной фазы. Поиск и использование новых методов синтеза катализаторов имеет большое научное и практическое значение. В частности, изучается возможность использования сверхкритической флюидной среды для получения эффективных катализаторов [1,2]. В работе предложен новый подход к синтезу железосодержащих катализаторов с использованием сверхкритической флюидной среды и лазерной абляции для нанесения железа на углеродный носитель.

Методическая часть

Для проведения процесса лазерной абляции использовалось излучение импульсного лазерного источника Лотис LS-2138TF (Беларусь) с длиной волны 1064 нм, частотой следования импульсов 50 Гц, длительностью импульса 15 нс с энергией в импульсе 160 мДж. Излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 100 мм на металлическую мишень из железа (99.9%), расположенную внутри реактора высокого давления через окошко из лейкосапфира. Диаметр лазерного пятна составлял ~1.5 мм. Мишень закреплялась вертикально с небольшим наклоном (~30°) в сторону дна реактора, на котором располагался носитель Сибунит в количестве ~2 г. Процесс абляции длился 40 минут. Визуально в реакторе наблюдалось образование взвеси наночастиц серого цвета, которые также взаимодействовали с лазерным излучением. За время эксперимента масса мишени уменьшилась на 18.3 мг.

Экспериментальная часть

Активность полученного катализатора была изучена в реакции гидрирования диоксида углерода. В качестве образцов сравнения использовали чистый носитель Сибунит и нанесенный на него методом пропитки низкопроцентный железосодержащий катализатор (содержание железа 0.5 масс. %, пропитка раствором нитрата железа с последующим прокаливанием в токе гелия при 450 °C). Каталитические тесты проводили в U-образном реакторе проточного типа при 350 °C и 20 атм,

соотношение CO_2:H_2=1:2, общая подача газовой смеси – 3600 $см^3 \cdot ч^{-1} \cdot г_{кат}^{-1}$. При проведении экспериментов только предварительно нанесенный методом пропитки катализатор восстанавливали в токе водорода при 400 °С.

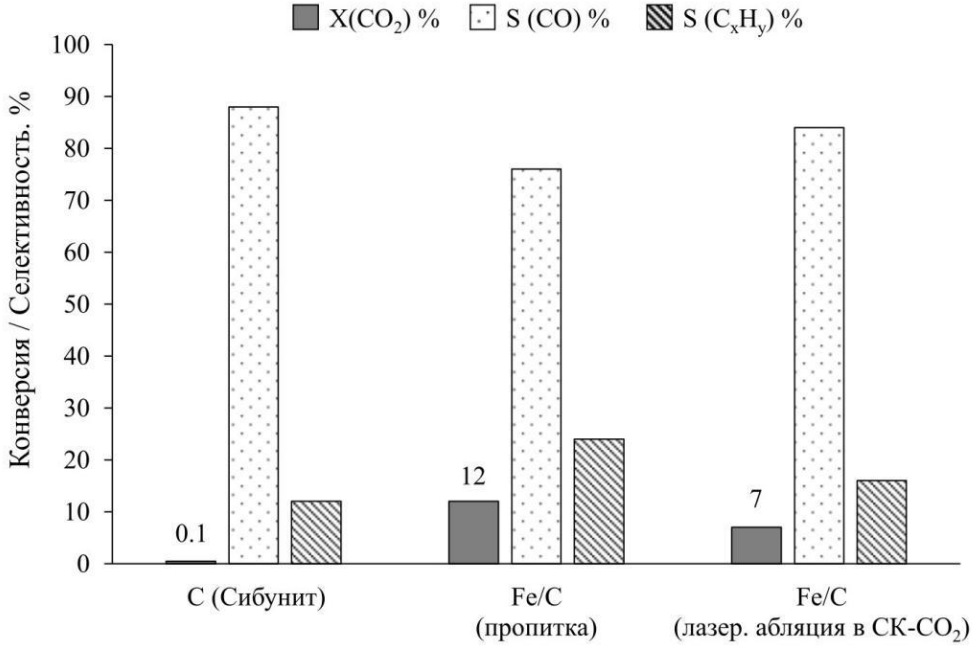


Рис. 1. Сравнение активности катализаторов, полученных с использованием лазерной абляции железа в среде сверхкритического CO_2 и методом пропитки по влагоемкости, в гидрировании CO_2 при 350 °С и 20 атм, время реакции 120 мин ($X(CO_2)$ – конверсия CO_2, S (CO) и S (C_xH_y) – селективность по CO и углеводородам).

Результаты сравнительных каталитических тестов приведены на рисунке 1. Катализатор, синтезированный с помощью лазерной абляции железа в среде сверхкритического диоксида углерода, проявил активность в реакции гидрирования CO_2, что является основным результатом исследования на данном этапе. Конверсия CO_2 составила 7% с селективностью по углеводородам 16% при 350 °С и 20 атм.

Заключение

Предложенный подход к синтезу железосодержащих катализаторов с использованием лазерной абляции железа в среде сверхкритического диоксида углерода позволяет получить катализатор, активный в конверсии CO_2 в углеводороды. В то же время приготовленные данным методом катализаторы требуют дальнейшего тщательного исследования с целью определения оптимальных методик синтеза и активации.

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

Список литературы

1.Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габито Ф.Р., Шарафутдинов И.Р., Тяпкин Е.В., Харлампиди Х.Э., Федоров Г.И. Термодинамические основы производства и регенерации палладиевого катализатора с использованием сверхкритического диоксида углерода // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. – № 1. – С. 74–81.

2.Parenago O., Rybaltovsky A., Epifanov E., Shubnyi A., Bragina G., Lazhko A., Khmelenin D., Yusupov V., Minaev N. Synthesis of Supported Heterogeneous Catalysts by Laser Ablation of Metallic Palladium in Supercritical Carbon Dioxide Medium // Molecules. – 2020. – Vol. 25, no. 24. – P. 5807. – DOI 10.3390/molecules25245807.

УДК 544.774.2

Федотова О.В., Цыганков П.Ю.

Процессы получения функциональных материалов на основе целлюлозы с использованием суб- и сверхкритических флюидов

Федотова Ольга Вячеславовна – к.т.н., ассистент кафедры химического и фармацевтического инжиниринга; fedotova.o.v@muctr.ru
Цыганков Павел Юрьевич – к.т.н., доцент кафедры химического и фармацевтического инжиниринга
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Аэрогели на основе целлюлозы представляют большой интерес благодаря своим структурным характеристикам в сочетании с биоразлагаемостью и биосовместимостью. Исследованы процессы гелеобразования и сверхкритической сушки для создания аэрогелей с высокой удельной поверхностью (до 354 м²/г). Разработана технология переработки бумажных отходов в гидрофобные сорбенты нефти с сорбционной ёмкостью до 32 г/г.

Ключевые слова: целлюлоза, аэрогели, субкритическая вода, сверхкритическая сушка, сорбенты

Processes for obtaining functional materials based on cellulose using sub- and supercritical fluids

Fedotova O.V., Tsygankov P.Y.
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Cellulose-based aerogels are of great interest due to their structural characteristics combined with biodegradability and biocompatibility. Gelation and supercritical drying processes have been investigated to produce aerogels with high specific surface areas (up to 354 m²/g). A technology has been developed to process waste paper into hydrophobic oil sorbents with a sorption capacity of up to 32 g/g.

Keywords: cellulose, aerogels, subcritical water, supercritical drying, sorbents

Введение

Современное развитие химической технологии и материаловедения характеризуется устойчивой тенденцией к переходу от синтетических полимеров к возобновляемым биополимерам. Целлюлоза, являясь наиболее распространённым природным полисахаридом на Земле, обладает уникальным комплексом свойств: биоразлагаемостью, биосовместимостью, высокой механической прочностью и способностью к химической модификации, что делает её перспективной основой для функциональных материалов.

Значительный интерес для ряда практических применений представляют аэрогели на основе целлюлозы. Будучи классом наноструктурированных материалов с высокой пористостью, они обладают рядом уникальных свойств: низкая плотность (от 0,001 до 0,2 г/см^3), высокая пористость (более 90%), высокая удельная площадь поверхности (более 200 м^2/г) [1]. На основе целлюлозы аэрогели начали изучаться сравнительно недавно – в начале 2000-х годов [2, 3] – и интерес к ним неуклонно растет. Это обусловлено трендом на использование возобновляемых и экологичных ресурсов, их уникальной структурой, а также легкостью модификации.

Общая схема получения аэрогелей на основе целлюлозы включает в себя следующие этапы: растворение биополимера, гелеобразование, замена растворителя (старение геля), сверхкритическая сушка. Этап гелеобразования оказывает значительное влияние на структуру конечного материала. Существует несколько различных способов получения геля целлюлозы.

Многообещающим методом получения геля целлюлозы является гелеобразование в среде субкритического диоксида углерода. Среди преимуществ можно выделить возможность совмещения этапов получения аэрогеля в одном аппарате (гелеобразование, замена растворителя, сверхкритическая сушка) [4].

Гелеобразование в среде субкритического диоксида углерода

Полученный раствор целлюлозы представляет собой систему с сильно щелочной средой (pH ~ 12). Одним из возможных способов гелеобразования данного раствора является его нейтрализация. Данный процесс может быть обеспечен путем насыщения раствора целлюлозы диоксидом углерода, введенным под давлением. Повышение давления в системе прямым образом увеличивает растворимость CO_2 в водной фазе. Растворение диоксида углерода происходит с образованием угольной кислоты (H_2CO_3), которая, будучи слабым электролитом, диссоциирует с образованием ионов H^+, тем самым снижая pH среды. Например, при температуре 293,15 К и давлении 5 МПа pH водной среды равен 3,0 [5]. На рисунке 1 представлен предложенный механизм гелеобразования раствора целлюлозы, вызванного введением CO_2 под давлением.

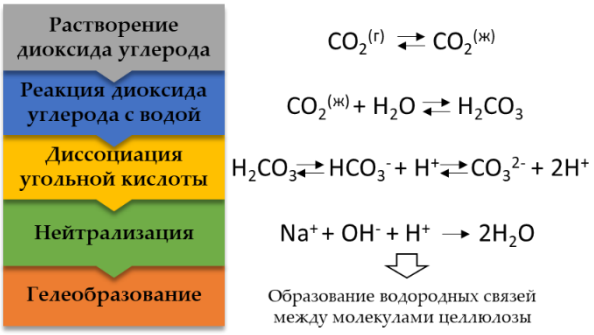


Рисунок 1. Механизм гелеобразования, вызванного введением CO_2

В данной работе для проведения процесса гелеобразования полученный раствор целлюлозы

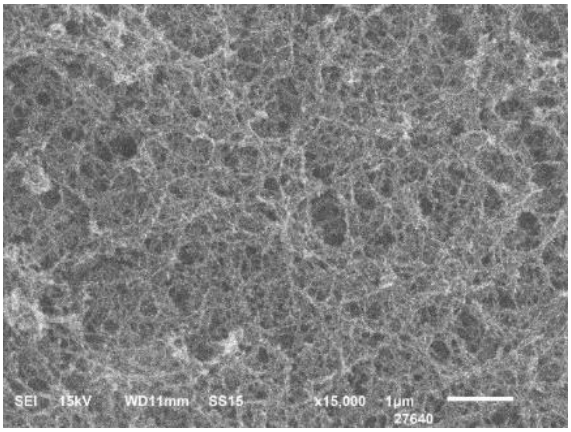
разливали по формам (чашкам Петри) и помещали в аппарат высокого давления. Аппарат герметизировали и осуществляли подачу диоксида углерода. Процесс гелеобразования проводили при постоянном давлении 5 МПа и комнатной температуре в течение 24 часов для обеспечения полного гелеобразования. По завершении процесса осуществлялся медленный сброс давления при скорости ~5 МПа/час. Более быстрая скорость сброса способствует резкому снижению растворимости диоксида углерода в воде, его переходу в газообразное состояние и риску возникновения макропор в структуре геля.

Результаты

На рисунке 2 приведены изображения внешнего вида полученного аэрогеля и снимок сканирующей электронной микроскопии внутренней структуры, демонстрирующий наличие развитой мезопористой волокнистой структуры. Морфология материала была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на оборудовании JEOL 1610LV (JEOL, Япония) Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.



(а)



(б)

Рисунок 2. Внешний вид (а) полученного аэрогеля и снимок СЭМ (б) его внутренней структуры

С использованием разработанной методики были получены аэрогели с различным содержанием целлюлозы в исходном растворе: от 2 до 6 масс.%. В таблице 1 представлены характеристики полученных аэрогелей, где $S_{БЭТ}$ – удельная площадь поверхности, м2/г; $V_{БДХ}$ – объём мезопор, см3/г. Из полученных данных видно, что с увеличением содержания целлюлозы параметры $S_{БЭТ}$ и $V_{БДХ}$ снижаются.

Таблица 1. Характеристики полученных аэрогелей

$w_{целл}$, масс.%	$\rho_к$, г/см^3	$\rho_и$, г/см^3	П, %	$S_{БЭТ}$, м^2/г	$V_{БДХ}$, см^3/г
2,0	0,045 ± 0,002	1,634 ± 0,010	97,2	343 ± 11	3,70 ± 0,26
3,0	0,059 ± 0,003	2,176 ± 0,005	97,3	325 ± 21	2,19 ± 0,24
4,0	0,073 ± 0,004	1,603 ± 0,016	95,5	281 ± 14	1,88 ± 0,13
5,0	0,101 ± 0,002	1,961 ± 0,004	94,9	232 ± 19	1,13 ± 0,14
6,0	0,108 ± 0,004	1,606 ± 0,013	93,3	225 ± 13	0,82 ± 0,04

Аэрогели на основе целлюлозы, полученные с использованием гелеобразования под давлением, имеют низкую плотность и достаточно высокую удельную площадь поверхности.

Следует отметить, что аэрогели на основе целлюлозы могут быть получены путем переработки бумажных отходов. В данной работе были получены аэрогели путем переработки макулатуры (газеты) [6]. После процесса сверхкритической сушки проводился этап гидрофобизации. Исходная целлюлоза, будучи природным полимером, обладает выраженным гидрофильным характером, что делает её малопригодной для селективного поглощения неполярных загрязнителей, таких как нефтепродукты. Для придания материалу олеофильных и гидрофобных свойств, необходимых для эффективной сорбции нефти в водной среде, полученные аэрогели подвергались процессу газофазного осаждения органосиланов (метилтриметоксисилана). На рисунке 3 представлено фото образца гидрофобного аэрогеля на основе целлюлозы.



Рисунок 3. Образец гидрофобного сорбента с каплей воды

Полученные материалы обладают высокой пористостью (97-98%) и низкой плотностью (0,02-0,04 г/см3). Исследована сорбционная ёмкость по отношению к органическим жидкостям и нефти. Установлено, что максимальное значение сорбционной ёмкости достигается в течение первых 30 секунд процесса. Сорбционная ёмкость по

отношению к нефти лежит в диапазоне от 18 до 32 г/г. Доказана селективность и эффективность материалов для сбора нефтепродуктов с поверхности воды.

Заключение

В результате выполненных исследований разработаны научно-технические основы процессов получения функциональных материалов на основе целлюлозы с использованием суб- и сверхкритических флюидов. Целлюлозные аэрогели были получены с использованием гелеобразования в среде субкритического диоксида углерода. Было показано, что с использованием разработанного подхода можно получать устойчивый гель целлюлозы. После проведения сверхкритической сушки полученные образцы обладали мезопористой и волокнистой структурой с высокой пористостью (> 91%) и удельной площадью поверхности (225-343 $м^2/г$). Кроме того, были получены высокопористые материалы путем переработки бумажных отходов. Полученные результаты имеют важное значение для развития экологически безопасных технологий переработки возобновляемого сырья и вторичных бумажных отходов в материалы с заданными свойствами.

Благодарность

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

Список литературы

1. Du A., Zhou B., Zhang Z., Shen J. A Special Material or a New State of Matter: A Review and Reconsideration of the Aerogel // Materials – 2013 – V. 6 – №. 3 – P. 941-968.
2. Tan C., Fung B.M., Newman J.K., Vu C. Organic Aerogels with Very High Impact Strength // Advanced Materials – 2001 – V. 13 – №. 9 – P. 644-646.
3. Jin H., Nishiyama Y., Wada M., Kuga S. Nanofibrillar cellulose aerogels // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects – 2004 – V. 240 – №. 1 – P. 63-67.
4. Gurikov P., Raman S.P., Weinrich D., Fricke M., Smirnova I. A novel approach to alginate aerogels: carbon dioxide induced gelation // RSC Advances – 2015 – V. 5 – №. 11 – P. 7812-7818.
5. Haghi R.K., Chapoy A., Peirera L.M.C., Yang J., Tohidi B. pH of CO_2 saturated water and CO_2 saturated brines: Experimental measurements and modelling // International Journal of Greenhouse Gas Control – 2017 – V. 66 – P. 190-203.
6. Федотова О.В., Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В. Разработка процессов получения высокоэффективных целлюлозных сорбентов из макулатуры // Химическая промышленность сегодня – 2022 – № 2 – С. 2-7.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

При поддержке

Федерального агентства по делам молодёжи (Росмолодёжь)

Министерства образования и науки Российской Федерации

РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

ISSN 1506-2017

Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

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

Том XXXX

№ 3 (307)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9