
IX КОНФЕРЕНЦИЯ «СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ, ТЕХНОЛОГИИ, ИННОВАЦИИ»

В период с 9 по 14 октября 2017 года в г. Сочи (Краснодарский край) проходила IX научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». Организаторами конференции являлись Институт химии растворов им. А.А. Крестова РАН (Иваново), Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (Москва), Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (Троицк, Москва), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет (Москва), ЗАО «ШАГ» (Москва), журнал «Сверхкритические флюиды. Теория и практика» (Москва). Финансовую поддержку конференции оказали Российский фонд фундаментальных исследований, президиум Российской академии наук, Федеральное агентство научных организаций России (ФАНО), ЗАО «ШАГ» и компания «Waters GmbH». В рамках конференции были проведены еще 2 мероприятия — симпозиум «Сверхкритические флюидные технологии для биомедицины и фармации», а также VIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем».

Традиционно программа конференции включала широкий круг фундаментальных и прикладных проблем, связанных с разработкой и применением сверхкритических технологий по следующим направлениям:

- физические и физико-химические основы процессов в СКФ средах;
- аналитические приложения, анализ и диагностика СКФ сред;
- химические процессы в СКФ средах;
- синтез, сепарация и очистка материалов (в т.ч. природных);
- создание функциональных и композитных материалов, в том числе:
 - материалов для микро-, нано-, и оптоэлектроники,
 - полимерных материалов широкого назначения,
 - материалов для биомедицины и фармации,
 - конструкционных материалов,
 - нанокompозитных, нанопористых и ультрадисперсных материалов, аэрогелей,
 - высокоэнергетических материалов,
 - высокочистых материалов,
 - катализаторов;
- процессы с участием воды в суб- и сверхкритическом состоянии;
- социальные аспекты внедрения СКФ технологий, экология;
- образовательные программы и подготовка кадров.

Перечисленные направления исследований нашли отражение в 5 пленарных докладах, 6 ключевых лекциях, 30 устных докладах, 23 докладах молодых ученых, 57 стендовых и 7 заочных. В целом в конференции приняли участие 143 ученых и специалистов, среди которых было 4 участника зарубежных стран (Великобритания, Германия, Франция и Сербия). Достаточно широко были представлены российские научно-исследовательские центры городов: Москвы, Новосибирска, Калининграда, Иваново, Казани, Черноголовки, Томска, Архангельска, Твери, Самары, Саратова, Махачкалы, Екатеринбурга. Всего в конференции приняли участие 76 организаций и предприятий России, в том числе институты Российской академии наук, ведущие вузы страны, научные центры и коммерческие компании.

9 октября в конференц-зале санатория «Южное взморье» конференцию открыл академик В.В. Лунин — декан химического факультета МГУ, председатель Консорциума СКФТ. В своем выступлении он отметил все возрастающую роль процессов, протекающих в сверхкритических условиях, во многих областях современной науки и техники. В.В. Лунин охарактеризовал также этапы становления и развития этого направления в нашей стране, особо отметив роль российских конференций и журнала «Сверхкритические флюиды. Теория и практика», 10-летие со дня основания которого отмечалось в прошлом году в Казани.

Сразу после открытия состоялись три первые пленарные лекции. Особое внимание привлекла первая лекция проф. Ирины Смирновой (Технологический университет г. Гамбурга, Германия) «Recent advances in research and development in supercritical fluids: materials and processes». В начале лекции были приведены интересные статистические данные. Так, в последние пять лет число публикаций, относящихся к СКФ процессам, стабилизировалось на достаточно внушительной величине — около 1600 в год. При этом абсолютными лидерами являются Китай (почти 3500) и США (примерно 2800), Россия в этом перечне занимает 12-е место (более 500). Далее в лекции были представлены 4 основных направления развития исследований в области СКФ в мире: процессы выделения, зеленая химия и биотехнология, новые материалы и процессы их получения, применение в энергетике.

Среди процессов выделения успешное применение СКФ экстракции реализовано при получении ценных продуктов при конверсии биомассы, например, при выделении астаксантина (сильнейший природный антиоксидант) из водорослей. Обратная задача основана на удалении вредных соединений, например, пестицидов при обработке пищевых продуктов в среде СКФ. Решение текущих задач в этой области связано с проблемами использования ультравысокого давления (около 1000 бар) в ходе экстракции с целью повышения выхода целевых продуктов, с применением в экстракции методов количественного анализа *in situ* (например, рамановской спектроскопии) и с комбинацией методов экстракции с формированием конечного продукта в ходе одного процесса.

По направлению зеленой химии и биотехнологии основные исследования сосредоточены на процессах конверсии лигноцеллюлозы, водорослей, органических отходов, в том числе сельскохозяйственных, в ценные продукты, такие как топлива, ингредиенты для фармацевтики, косметики и др. Были приведены примеры таких процессов, например, конверсия рисовых отрубей в пищевые продукты, в топлива и в ценные химические соединения, превращение лигноцеллюлозы и биомассы водорослей в компоненты биомасел, а также получение высокопористого аэрогеля на основе лигнина. Как примеры зеленой химии большой интерес представляют многочисленные химические и биохимические процессы, осуществляе-

мые в среде СКФ: гидрирование, окисление, полимеризация, метатезис, алкилирование и т. п.

В области получения новых материалов наиболее впечатляющие успехи достигнуты при использовании СКФ технологий в медицине. Сюда следует отнести контролируемое получение наночастиц (наноносители, нанопузырьки липидов, нанопористые материалы, скаффолды — клеточные матрицы) и др. Текущими задачами применения СКФ в медицине являются развитие техники получения нанолипосом, изготовление различных наноустройств, получение нанопорошков для ингаляции, разработка различных тканей и имплантатов для человека. Важны также вопросы глубокого понимания механизма образования частиц и развитие процессов моделирования на различных уровнях. В проблемах энергетики значительный потенциал СКФ технологий может быть реализован в разнообразных энергетических циклах: концентрирование солнечной энергии, гидротермальные источники, ядерная энергия, топливные элементы и проч.

10 октября — во второй день работы конференции был проведен симпозиум «Сверхкритические флюидные технологии для биомедицины и фармации». Заседания участников конференции проходили в конференц-зале гостиницы «Альмира». Большой интерес слушателей вызвала пленарная лекция проф. В.И. Севастьянова (Национальный медицинский исследовательский центр трансплантологии и искусственных органов им. акад. В.И. Шумакова Минздрава России) «Клеточно-инженерные конструкции: от регенерации поврежденных тканей до создания тканевых эквивалентов». В ней была представлена информация о современном состоянии в мире проблемы трансплантации органов и тканей. По данным ВОЗ, в США в 2014 году было выполнено около 29000 пересадок органов (более 30 % от всех сделанных в мире). В России в 2016 году было проведено 1704 операции, в основном почек, печени и сердца. К основным проблемам в этой области относятся прогрессирующее увеличение числа пациентов в листе ожидания, высокая стоимость операции и ограниченный срок жизни пересаженного органа. В качестве альтернативы пересадки органов могут быть медицинские клеточные технологии — технологии тканевой инженерии и регенеративной медицины. Основа этих технологий заключается в создании биомедицинского клеточного продукта (матрикса, клетки, специфическая культуральная среда). Среди главных требований, предъявляемых к матриксам, следующие: биосовместимость изделия и продуктов его деструкции, выполнение функций питательной среды для клеток, биостимулирующее действие, возможность регулировать время резорбции (всасывания), необходимый комплекс физико-химических и физико-механических свойств, возможность стерилизации без изменения медико-технических свойств и др. Далее были приведены типы синтетических полимеров для биорезорбируемых матриксов (полилактиды, полигликолиды, их сополимеры и производные, поликапролактоны и их производные), а также биополимеры (альгинаты — полисахарид из бурых морских водорослей, желатин — термически денатурированный коллаген, хитозан — производное хитина, фиброин шелка — белок кокона шелкопряда, спидроин — белок паутины и др.). Затем были продемонстрированы примеры процессов получения различных типов матриксов, применяемых для создания тканей, для клеточно-инженерных конструкций, а также исследований по функциональной эффективности таких продуктов. В заключение были приведены области применения СКФ в тканевой инженерии и регенеративной медицине, а именно:

— стерилизация матриксов из материалов, чувствительных к классическим методам стерилизации (паровой, газовой, радиационной);

-
- снижение цитотоксичности полимерных матрицков за счет экстрагирования следовых количеств примесей;
 - снижение цитотоксичности матрицков из децеллюляризированной биоткани за счет экстрагирования следовых количеств детергентов;
 - разработка технологии получения мелкодисперсных матрицков из резорбируемых полимерных материалов и биотканей;
 - разработка технологий децеллюляризации ксеногенных или аллогенных мягких, хрящевых и костных тканей.

В пленарной лекции проф. S.M. Howdle (School of chemistry, University of Nottingham, UK) «Novel and renewable polymeric materials; a supercritical approach» были рассмотрены замечательные свойства сверхкритического диоксида углерода, которые открывают новые возможности в регулировании свойств многих природных и синтетических продуктов, в том числе полимеров. С использованием реометра высокого (до 300 атм) давления на примере полилактона или поли-D,L-лактида продемонстрировано, как сильно зависят их пластичность и вязкость от давления в среде CO₂. Сверхкритический диоксид углерода, введенный в полимерные цепи, способствует модификации полимеров, образованию их смесей и получению нанокompозитов. В процессах полимеризации ряда мономеров в среде СК-CO₂ можно влиять на их вязкость, термическую стабильность и другие факторы. Преимущества этой технологии проявляются также при синтезе сложных эфиров, получении различных ПАВ, при этом наблюдается ускорение процессов. Более высокая эффективность имеет место при проведении в СК-CO₂ процессов экстракции, например, верноленовой кислоты из масляного сыра.

В рамках симпозиума «Сверхкритические флюидные технологии для биомедицины и фармации» было представлено 10 докладов. Среди самых интересных:

- 1) «Сверхкритический диоксид углерода как эффективная среда для формирования биомедицинских материалов», автор П.С. Тимашев (Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Троицк, Москва);
- 2) «Особенности модификации полимеров в среде СК-CO₂ при получении функциональных материалов медицинского назначения», автор А.Б. Соловьева (Институт химической физики РАН, Москва);
- 3) «Зеленые технологии получения полимерных композитов с антисептическими, анестезирующими и бактерицидными свойствами», автор Э.Е. Саид-Галиев (ИНЭОС РАН, Москва);
- 4) «Создание материалов для задач регенеративной медицины с использованием сверхкритического CO₂», автор С.А. Евлашин (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Троицк, Москва).

Большое внимание участников привлек ключевой доклад О.Н. Мартянова (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск; соавторы С.Г. Казарян, С.Н. Трухан, А.М. Чибиряев) «Развитие и применение инструментальных методов *in situ* для исследования физико-химических процессов, происходящих в суб- и сверхкритических условиях». Совершенствование инструментальной техники оказывает исключительно сильное влияние на эффективность многих процессов в СКФ, например, в каталитических реакциях, в ходе экстракции и разделения, в регенерации катализаторов и синтезе новых материалов. В докладе наглядно показана роль межмолекулярных взаимодействий в среде СКФ, а также регистрации явлений локальной концентрации реагентов, определяющих скорость и селективность многих каталитических реакций, например, в гидрировании растительных масел, в диспропорционировании толуола в бензол и ксилол и др. Успешное

решение этих задач возможно при соблюдении следующих условий: зондирование СКФ на молекулярном уровне, обеспечение гомогенности СКФ системы, использование методов с высокой чувствительностью к локальному изменению системы и гарантией долговременной стабильности СКФ состояния. Среди возможных методов *in situ* (ЯМР, Фурье-ИК, SAXS, ЭПР) в докладе более подробно был рассмотрен метод ЭРП и в несколько меньшей степени ИК-Фурье применительно к процессам Фишера — Тропша, парциальному окислению метана, конверсии метанола, а также к изучению многокомпонентных систем, например, сырой нефти.

Анализ материалов IX конференции по СКФ показал, что в отличие от ранее проводимых в нашей стране научных мероприятий на этом форуме наметился заметный перенос центра тяжести от изучения чисто фундаментальных проблем к решению практических задач по получению новых видов материалов, по определению их функциональных свойств и применению в различных областях техники. Такой качественный переход был ожидаем, и он свидетельствует о накоплении достаточного количества научных данных, необходимых для создания технологических заделов в недалеком будущем. Целый ряд докладов конференции подтверждает эту тенденцию. Так, в ключевой лекции М.О. Галлямова (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва; соавторы Т.А. Пряхина, И.В. Эльманович, А.М. Музафаров) «Гидросилилирование в СК-СО₂ — перспективный одностадийный способ получения аэрогелей» были показаны не только перспективные методы получения пористых структур в среде СКФ, но и возможность их использования для создания электрохимических батарей или топливных элементов. Ключевая лекция С.Г. Злотина (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва; соавторы И.В. Кучуров, М.Н. Жарков, Е.В. Филатова, О.В. Турова) «Новые подходы к синтезу и модификации нитросоединений с использованием суб- и сверхкритических флюидов» включала чрезвычайно широкий круг процессов получения практически важных азотсодержащих соединений. И, наконец, в ключевой лекции акад. В.М. Бузника (ВИАМ, Москва; соавторы С.А. Лермонтов, Н.А. Сипягина, Л.Н. Никитин, А.С. Беспалов) «Синтез и модифицирование высокопористых материалов с использованием технологий сверхкритических флюидов» освещались тенденции материаловедения, которые применительно к теме конференции включали синтез новых материалов с применением СКФТ и модифицирование известных материалов для управления их свойствами. В качестве примеров приведены результаты по гидрофобизации керамических материалов на основе оксидов тугоплавких металлов нанесением фторполимерных нанопокровов и получение композиционных материалов на основе гидрофобных высокопористых аэрогелей.

Помимо существенного увеличения числа докладов, посвященных получению новых материалов и их характеристике, можно отметить тенденцию к снижению количества работ по экстракции природных соединений, содержащих чисто феноменологические результаты. Вместе с тем, заметен рост числа докладов, связанных с полимерами, с модификацией их свойств, с получением материалов, пригодных для применения в медицине. Заметна активность исследовательских групп, использующих СКФ для каталитических реакций, причем не только как среду для их осуществления, но и как фазу для приготовления катализаторов и изменения их свойств. Можно также отметить успешно развивающиеся исследования по использованию СКФ в нефтепереработке и нефтехимии. В области медицины и фармации хотелось бы видеть более представительную серию докладов по синтезу новых препаратов, то же касается проведения органических реакций в среде СКФ.

Кроме уже упомянутой ключевой лекции С.Г. Злотина в этом направлении запомнился очень интересный доклад проф. Д.А. Леменовского (химический факультет МГУ; соавторы Ю.М. Панов, Л.В. Эрхова, А.Г. Балыбин, Д.П. Крутько) «Селективное алкилирование диаминов по Гофману в среде диоксида углерода». Следует обязательно отметить возросший уровень и число докладов, относящихся к развитию новых и совершенствованию традиционных методов исследования. Работы такого типа, безусловно, должны способствовать решению многих проблем синтеза новых материалов, повышению активности и селективности процессов, протекающих в СКФ. Кроме отмеченной выше ключевой лекции О.Н. Мартынова, можно указать на устный доклад Е.Н. Голубевой (химический факультет МГУ; соавтор Н.А. Чумакова) «Метод ЭПР для диагностики полимерных материалов, полученных или модифицированных в СКФ», устный доклад Д.В. Овчинникова (Северный федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Архангельск) «Исследование влияния добавок на удерживание аналитов на цвиттер-ионной неподвижной фазе в условиях сверхкритической флюидной хроматографии» и устный доклад А.А. Исаевой (Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Саратов; соавторы Е.А. Исаева, Л.В. Самойлов, Д.А. Зимняков) «Диффузионно-оптическая диагностика структурной модификации СКФ-синтезируемых пористых материалов».

Традиционно в рамках конференции проводится всероссийская школа-конференция молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем», в этом году была проведена восьмая, на которую приехали 78 молодых ученых, студентов и аспирантов. Заседания, на которых были заслушаны доклады молодых ученых, проводились три дня — 10, 12 и 13 октября. Было сделано 23 устных доклада и представлено 46 стендов молодых ученых. Несмотря на близость моря от места заседаний (около 150 м) и достаточно теплую погоду, в конференц-зале всегда было много молодых участников, живо интересующихся докладами и не стесняющихся задавать вопросы. Особенно шумно и оживленно было в ходе стендовых сессий, где маститые ученые и молодежь с интересом обсуждали представленные доклады. Как обычно, на школе-конференции молодых ученых проходил конкурс на лучшие устные и стендовые сообщения.

В результате победителями среди устных докладов были признаны:

1-е место: Д.В. Овчинников — «Исследование влияния добавок на удерживание аналитов на цвиттер-ионной неподвижной фазе в условиях сверхкритической флюидной хроматографии» (Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Архангельск);

1-е место: А.А. Исаева и Е.А. Исаева — цикл работ, представленный в устном докладе «Диффузионно-оптическая диагностика» и в стендовом докладе «Эффективные алгоритмы».

2-е место: А.М. Воробей — «Сверхкритическое антисольвентное осаждение: влияние состава раствора на морфологию осаждаемых кристаллов» (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва);

2-е место: Н.А. Сипягина — «Гибридные аэрогели на основе SiO₂, модифицированные полифторированными кислотами» (Институт физиологически активных веществ РАН, Черногоровка).

Среди стендовых докладов победителями оказались:

1-е место: П.О. Серебренникова — «Определение оптической чистоты хиральных цимантренов методом сверхкритической флюидной хроматографии» (Уральский федеральный университет, Екатеринбург);

2-е место: А.А. Короткевич — «Метод спиновых зондов для исследования структуры и деградации d,l-полилактида, микронизированного в CO₂» (химический факультет МГУ);

3-е место: А.Г. Дунаев — «СКФ формирование высокопористой поверхности пленок из алифатических полиэфиров» (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Троицк, Москва).

В заключение необходимо выразить глубокую благодарность оргкомитету и секретариату конференции за прекрасно организованную работу, отдых и запоминающиеся экскурсии по г. Сочи и его окрестностям, а также на Красную Поляну и Розу Хутор. На закрытии конференции было принято предварительное решение о проведении следующего мероприятия на Алтае.

О.П. ПАРЕНАГО