

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЕНСИТОМЕТРА «ЛАЗЕРОХИМ» ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТЕЙ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИОННЫХ СРЕД

А.Е. Коклин — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. ORCID 0000-0002-1304-2408. Эл. почта: koklin@ioc.ac.ru

Я.А. Покусаева — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. Эл. почта: yana_pokusaeva@inbox.ru

Т.В. Богдан — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия; Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. ORCID 0000-0002-1078-1141. Эл. почта: chemist2014@yandex.ru.

С.Э. Богородский — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. Эл. почта: bogens2@mail.ru.

К.В. Азаров — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. Эл. почта: azkrestian@gmail.com

В.И. Богдан — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. ORCID 0000-0001-9716-1748. Эл. почта: vibogdan@gmail.com (для переписки).

© 2025 г. Поступила в редакцию 20.03.2025 г. Прошла рецензирование 04.04.2025 г.
Принята к публикации 04.04.2025 г.

Проанализированы зависимости плотности реакционной смеси от температуры для следующих процессов: 1) каталитическое гидрирование CO_2 ; 2) конверсия фенола и циклогексанола в суб- и сверхкритической воде. Измерения плотности проводили с помощью волоконно-оптического денситометра «Лазерохим». Состояние поверхности торца волновода после измерений при повышенной температуре проанализировано методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Установлено, что для неводных реакционных смесей лазер-оптический метод мониторинга плотности применим в широком диапазоне температур и давлений. В случае воды и водно-органических смесей корректное определение плотностей возможно только при температурах 25–190 °С, поскольку повышение температуры выше 200 °С приводит к необратимому травлению водным флюидом поверхности торца силикатного оптического волновода.

К л ю ч е в ы е с л о в а: сверхкритические флюиды, плотность, волоконно-оптический денситометр, гидрирование CO_2 , конверсия фенола.

ВВЕДЕНИЕ

Проведение реакций в сверхкритических (СК) средах (сверхкритических флюидах — СКФ) имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными условиями [1]. В частности, увеличение скорости реакций происходит за счет снятия диффузионных ограничений [2, 3] и снижения вязкости [4], что существенно увеличивает растворимость реагентов и продуктов реакции. В сверхкритической области обнаружено резкое уменьшение интенсивности теплообмена в СКФ по сравнению с интенсивностью теплообмена при докритической температуре вещества [5, 6]. Проведение гетерогенно-каталитических реакций

в СК-условиях приводит к значительному увеличению времени жизни катализатора в тех случаях, когда его дезактивация связана с образованием продуктов уплотнения (предшественников кокса) на поверхности [7, 8]. Несмотря на многочисленные примеры успешного проведения реакций в сверхкритических средах [7–9], вопрос о параметрах перехода многокомпонентной реакционной смеси в СК-состояние остается открытым. В смесях, образованных разными компонентами, СК-область иногда распространяется в область выше критической точки компонента с наиболее высокой критической температурой, а в области низких температур — ниже температуры плавления самого легкоплавкого компонента (но обязательно выше критической температуры летучего компонента) [10].

Плотность — важная характеристика состояния как вещества, так и реакционной среды. Плотность СК-флюида имеет промежуточное значение между плотностью жидкости и газа [11–12]. В СК-области при повышении давления происходит непрерывное увеличение плотности флюида без гетерогенного расслаивания системы. При проведении химических реакций контроль плотности позволяет определить переход реакционной системы в СК-состояние и использовать преимущества проведения реакций в СК-условиях. Регулируя температуру и давление, можно варьировать плотность среды для решения различных технологических задач. Например, изменение плотности среды существенно изменяет динамику формирования частиц в процессе абляции [13], влияет на размер и дисперсность получаемых микрочастиц [14–16]. Обнаружено возрастание скорости структурирования силикагеля с ростом плотности водного флюида [17]. Показано, что трехкратное увеличение плотности СК-среды в три раза увеличивает степень превращения ацетона в процессе самоконденсации [18].

Существует большое количество методов контроля плотности среды и соответствующая им приборная база: методы плавучести (с использованием ареометра), гидростатического взвешивания, флотационный, объемно-весовой, на основе определения давления, вибрационный, гидро-газо (аэро) динамический, ультразвуковой, радиоизотопный и вихревой [19]. В основе многих методов лежит точное измерение соотношения массы и объема [20]. В литературе [21–24] сообщается об экспериментальном мониторинге плотности околокритических и сверхкритических флюидов методами рефрактометрии, малоуглового рассеяния света [25], динамического рассеяния света [26]. Состояние СК-среды изучали спектроскопическими и акустическими методами и их сочетанием [2, 27–31]. Отметим теоретические работы по определению плотности СК-флюида с помощью термодинамических расчетов [32] и молекулярно-динамического моделирования [33, 34]. Однако не все эти методы подходят для динамического контроля плотности в условиях химической реакции, проводимой под давлением. Кроме того, возникает вопрос о воздействии веществ в СК-состоянии на детали и узлы измеряющего устройства.

Для измерения плотности среды в СК-состоянии наибольшую распространенность получили оптические методы, основанные на измерении показателя преломления [35–37]. Контроль плотности основан на отражении светового излучения от стенки окна кюветы, находящейся в контакте с исследуемой средой. В качестве окна кюветы может использоваться оптическое волокно, торец которого помещен в среду. Такие оптоволоконные датчики с

различными типами зондов были разработаны ранее для контроля многофазных потоков в нефтегазовой промышленности. Принцип метода описан в работах [22—24].

Ранее нами [35—37] показана возможность использования волоконно-оптического денситометра «Лазерохим» для мониторинга плотности реакционной среды при проведении гетерогенных каталитических реакций в проточном реакторе. Алкилирование изобутана смесью бутенов осуществляли в проточно-каталитическом режиме в СК-условиях при 150 °С и 8,0 МПа. [35]. Измерения плотности производили в двух точках — до и после неподвижного слоя катализатора H-USY. Были построены зависимости плотности и рефракции изобутан-бутеновой смеси от температуры и давления. Каталитическое окисление бензола [36] и толуола [37] оксидом N₂O на цеолите ZSM-5 проведено в проточном реакторе в СК-условиях (300—435 °С, 6,0—18 МПа). Установлено, что производительность по фенолам при каталитическом окислении соответствующих ароматических субстратов значительно превышает производительность газофазного процесса за счет удаления предшественников кокса плотной реакционной средой. Показано, что *in situ* регенерация дезактивированного катализаторов окисления может быть проведена в одном эксперименте за счет перехода от газофазных условий реакции к сверхкритическим.

Измерения плотности проводили с помощью волоконно-оптического денситометра «Лазерохим». Состояние поверхности торца волновода после измерений при повышенной температуре проанализировано методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Целью настоящей работы было установить возможность и достоверность измерения волоконно-оптическим денситометром плотности водно-органических смесей в суб- и сверхкритических условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение плотности проводили в проточной лабораторной установке с использованием U-образного трубчатого реактора из нержавеющей стали с внутренним диаметром 4 мм. Фотография использованной установки приведена на рис. 1 (см. цв. вкладку). Контроль температуры осуществляли термопарами, расположенными на уровне торца волновода с внешней стороны реактора $T1$ и внутри реактора $T2$, расположенными на уровне торца волновода. Показания $T2$ термопары использовали для определения температуры воды и подаваемого водного раствора в данном сечении реактора.

В работе использовали волоконно-оптический денситометр «Лазерохим» (ЗАО «ШАГ», РФ). Данный прибор позволяет определять показатель преломления и рефракционную способность чистых веществ и смесей в жидком, газообразном и сверхкритическом состоянии. Технические характеристики денситометра приведены в табл. 1.

Оптический зонд в виде молибденового одномодового волокна погружен в изучаемую среду. Определение параметров основано на измерении коэффициента отражения ИК-излучения от торца волокна. Лазерный источник генерирует излучение, которое через волоконный канал направляется к торцу волокна. Опорный фотоприемник фиксирует интенсивность отраженного сигнала.

Вкладка к статье А.Е. Коклина, Я.А. Покусаевой, Т.В. Богдан, С.Э. Богородского, К.В. Азарова, В.И. Богдана «Опыт использования денситометра «Лазерохим» для определения плотностей водно-органических реакционных сред»

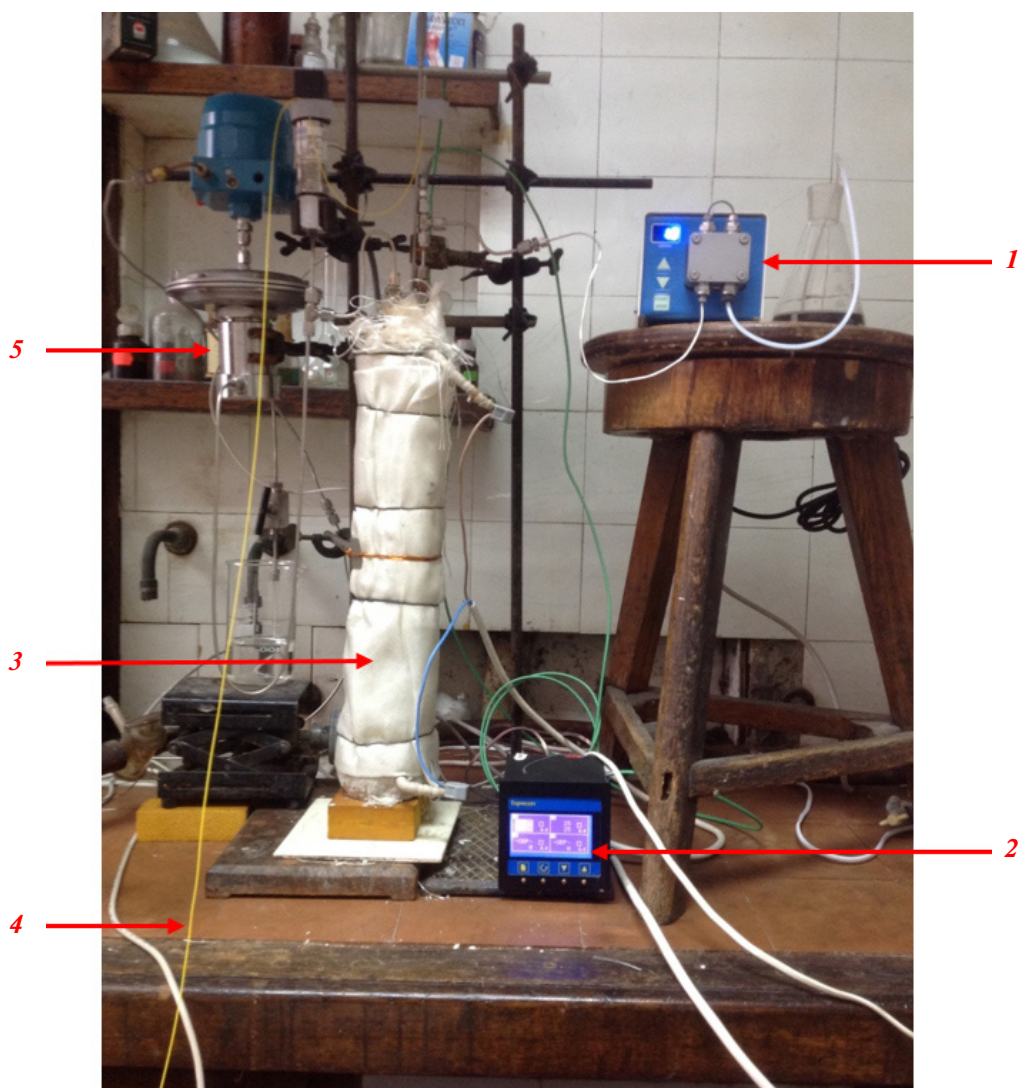


Рис. 1. Лабораторная установка для проведения измерений плотности среды:
1 — жидкостной насос, 2 — терморегулятор, 3 — электропечь с реактором, 4 — волновод к денситометру, 5 — клапан обратного давления

Таблица 1

Технические характеристики денситометра «Лазерохим»

Характеристика	Значение
Длина волны излучения, мкм	1,3
Мощность излучения в каждом из каналов, мкВт	200
Тип оптоволоконных зондов	одномодовые волокна
Минимальное время измерения, с	0,09
Точность измерения коэффициента отражения от торца волокна	$\pm 0,0003$

Подробно методика измерений описана в работах [36, 37]. Исследование изменения плотностей жидких реакционных субстратов с помощью оптоволоконного денситометра «Лазерохим» основано на фиксации изменений коэффициента преломления лазерного луча на границе раздела торец молибденового одномодового стекла — жидкая среда. В ходе измерения регистрируется отношение интенсивностей отраженного (S) и опорного (R) излучения, которое связано с коэффициентом преломления среды n и волокна n_0 следующим соотношением:

$$\frac{S}{R} = k \left(\frac{n - n_0}{n + n_0} \right)^2, \quad (1)$$

где k — передаточный коэффициент, определяющий потери в волоконном тракте (значение определяется в ходе калибровки). Коэффициент преломления n связан с плотностью среды соотношением Лоренц—Лоренца:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = A\rho, \quad (2)$$

A — удельная рефракция, ρ — плотность среды. Значение удельной рефракции A является константой для исследуемой среды и также определяется при калибровке с использованием известного значения плотности. Из (2) следует, что величина рефракции $(n^2 + 1)/(n^2 + 2)$ прямо пропорциональна плотности среды. Соответственно, при определении относительного изменения плотности, достаточно регистрации только величины рефракции.

Для многокомпонентных сред формула (2) принимает следующий вид:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \sum_i A_i \rho_i. \quad (3)$$

В правой части выражения (3) — сумма по всем компонентам исследуемой смеси, что делает невозможным определение плотности $\rho = \sum \rho_i$. Таким образом при изучении многокомпонентных величина рефракции $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ характеризует некоторую эффективную плотность. В данной работе при выполнении калибровки денситометра использовали дистиллированную воду как доминирующий компонент растворов. Необходимо отметить, что полученные

значения плотности водных растворов содержат систематическую ошибку, которая происходит из процедуры начальной калибровки.

С помощью волоконно-оптического денситометра «Лазерохим» определены зависимости плотности от температуры для реакционных смесей: 1) H_2/CO_2 в соотношении 1 : 1 в каталитическом гидрировании CO_2 ; 2) водного раствора фенола (2 мас. %); 3) водного раствора циклогексанола (2 мас. %).

Реакционная смесь для каталитического гидрирования диоксида углерода имела соотношение $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 1 : 1$ (об.). Диоксид углерода подавали шприцевым жидкостным насосом высокого давления, а водород — регулятором расхода газа; давление регулировали с помощью мембранного клапана обратного давления. Скорость подачи составляла 4200 мл/ч (при атмосферном давлении). Калибровку денситометра проводили при 25 °С и 8,5 МПа, плотность CO_2 в данных условиях составляет 0,791 г/см³.

При измерении плотности растворов фенола и циклогексанола в дистиллированной воде с содержанием растворенного компонента 2 мас. % давление в системе создавали подачей водных растворов жидкостным насосом высокого давления Кнауер и регулировали с помощью клапана обратного давления Tescom. Скорость подачи составляла 0,5 мл/мин. Калибровку денситометра проводили при комнатной температуре последовательно по воздуху при атмосферном давлении и воде при 30,0 МПа. Значение плотности воды при температуре 20—30 °С приведено в табл. 2. Для определения плотности водных растворов фенола и циклогексанола, после проведения калибровки, воду заменяли соответствующим раствором.

Далее проводили регистрацию показаний денситометра «Лазерохим» при нагреве реактора (рис. 2). Время накопления (и усреднения) регистрируемых

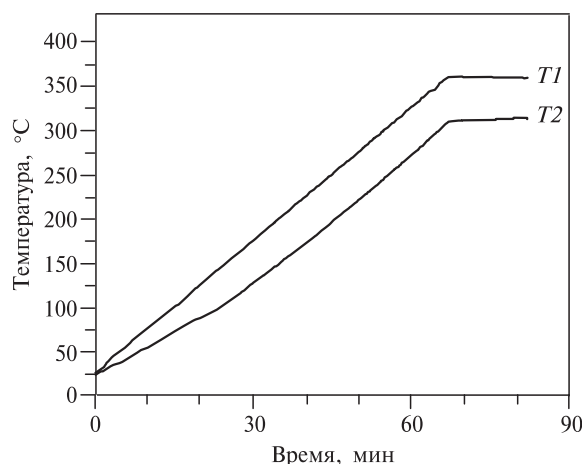
Таблица 2

Значения плотности воды
при давлении 30 МПа [38]

Температура, °С	Плотность, кг/м
20	1011,7
21	1011,4
22	1011,1
23	1010,9
24	1010,6
25	1010,3
26	1010,0
27	1009,7
28	1009,4
29	1009,1
30	1008,7

Рис. 2. Изменение температуры в ходе нагрева реактора:

$T1$ — показания регулирующей термопары, внешняя сторона реактора; $T2$ — показания контролирующей термопары внутри реактора



значений составляло 5 с. Скорость нагрева — 2 град/мин. Стабильность волновода в водной среде рассмотрена при нагреве до 315 °С.

После эксперимента по измерению плотности воды при повышенной температуре (315 °С) торец (около 1 см) волновода был срезан. Изучение морфологии его поверхности методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили с использованием микроскопа LEO 1450 (Карл Цейс, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально определены зависимости плотности от температуры в проточном режиме реакционных смесей.

Для каталитического гидрирования CO₂ использована реакционная смесь H₂/CO₂ эквимолярного состава [39—42]. Для калибровки была выбрана точка 25 °С и 8,5 МПа, в которой плотность CO₂ равна 0,791 г/см³. Результаты измерения плотности от температуры реакционной смеси для H₂/CO₂ = 1 : 1 и рассчитанные по уравнению Менделеева—Клапейрона значения приведены в табл. 3. Отклонение экспериментально измеренной величины от расчетной монотонно изменяется с ростом температуры от +2 до -10 %) при 250—450 °С. Это может быть связано с тем, что калибровка проводилась по чистому CO₂, а измерения — в смеси с H₂, т.е. не учитывали влияние водорода на рефракцию по формуле (3).

Реакционная смесь CO₂/H₂ характеризуется оптической рефракционной однородностью в широком интервале температур 25—400 °С и давлениях 0,1—10 МПа.

Реакционная смесь водных растворов фенола и циклогексанола (2 мас. %) для реакций сверхкритического водного окисления служит моделью в процессах водного окисления лигнина, О-содержащих органических веществ в СК-условиях [43—49]. В качестве калибровочной среды использовали дистиллированную воду. На рис. 3 приведены определенные экспериментально и рассчитанные по данным [38] температурные зависимости плотности воды до 170 °С при 30,0 МПа. Как видно из рисунка, значение плотности воды, зафиксированное с помощью денситометра, совпадает с расчетным значением изобарической плотности от температуры и представляет собой монотонно ниспадающую кривую плотности среды от температуры.

На рис. 4 показаны экспериментальные зависимости плотности водных растворов фенола и циклогексанола от температуры в сравнении с плотностью

Таблица 3

Плотность реакционной среды (CO₂ : H₂ = 1 : 1, давление 8,5 МПа)

Температура, °С	Плотность, г/см ³	
	эксперимент	расчет
250	0,046	0,045
300	0,041	0,041
400	0,033	0,035
450	0,030	0,033

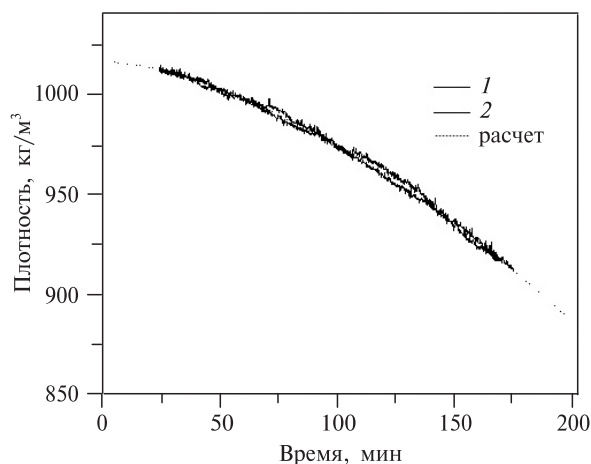


Рис. 3. Зависимость плотности воды от температуры при давлении 30,0 МПа в двух независимых экспериментах (1 и 2) и расчетные значения («расчет», пунктир)

воды. Устойчивые, воспроизводимые температурные зависимости плотности воды и водно-органических растворов получены в температурном диапазоне от 25—170 °С при 30 МПа. Это свидетельствует об однородности жидких субстратов в исследуемом диапазоне параметров.

В пределах ошибки экспериментов при заданной температуре изотермическое значение плотностей воды и водных растворов циклогексанола и фенола близки. Данный факт можно объяснить, исходя из структуры водно-органических сред в суб- и сверхкритических условиях, согласно данным молекулярно-динамического моделирования [44, 46, 47, 49].

Современные сведения о структуре воды при нормальных условиях, полученные расчетными [50, 51] и экспериментальными [52, 53] методами, говорят о том, что в воде существует непрерывная динамическая трехмерная сетка водородных связей; при этом вода является структурно неоднородной жидкостью: существуют зоны высокой и низкой плотности. Более плотные области

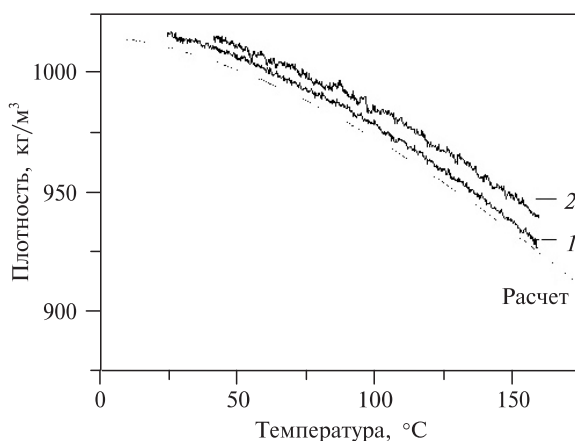


Рис. 4. Зависимость плотности водных растворов циклогексанола (2 мас. %, 1) и фенола (2 мас. %, 2) от температуры при давлении 30,0 МПа в сравнении с рассчитанным значением плотности чистой воды («расчет», пунктир)

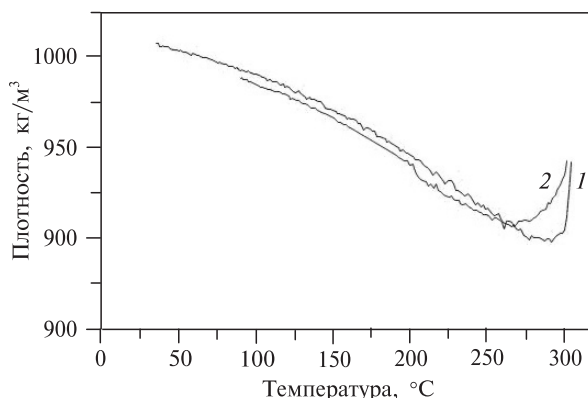


Рис. 5. Зависимость плотности воды (1) и водного раствора фенола (2) от температуры в докритической области

воды можно сравнить со структурой водных льдов, где отсутствуют пустоты, а менее плотные области клатратоподобны, т.е. в них существуют полиэдрические полости. В вершинах полиэдров, образующих полость, находятся молекулы воды, связанные друг с другом водородными связями [54]. Повышение плотности, наблюдаемое при образовании водных растворов органических веществ [55], связано с заполнением полиэдрических полостей молекулами растворенного вещества. Согласно результатам молекулярно-динамического моделирования водных растворов фенолов и алифатических спиртов [44, 46, 47, 49], при переходе в СК-условия появляется тенденция к разрушению сетки непрерывных водородных связей в воде и кластеризации [56]. Было показано, что в водных растворах вокруг молекул фенола и циклогексанола образуются сольватные оболочки [44]. Более рыхлые оболочки образованы вокруг более крупных молекул циклогексанола. В структуре кластеров, которые образуются в СК-условиях, сохраняются элементы локальной структуры жидкости (центральной молекулы и ее ближайшего окружения — сольватной оболочки).

На рис. 5 показаны зависимости плотности воды и водного раствора фенола от температуры при ее повышении до 300 °С. При температуре воды и водно-органических растворов выше 200 °С появляются флуктуации значений показателя преломления, а выше 250 °С — резкое изменение хода зависимости $\rho - T$ (рис. 5). Мы предположили, что данный эффект связан с изменениями поверхности торца волновода, что оказывает влияние на его отражающую способность.

Были получены микрофотографии СЭМ поверхности торца кварцевого волновода до и после проведения измерений плотности воды при температуре 315 °С и 30 МПа (рис. 6). Если поверхность свежесрезанного волновода гладкая, то после нагрева в субкритической воде отчетливо видно, что поверхность торца волновода испещрена выемками и полостями. Образование данных дефектов поверхности приводит к резкому снижению интенсивности отраженного излучения (величина S/R снижается), поскольку происходит его рассеяние. Подобные явления травления кварцевого оптического волновода в суб- и сверхкритической воде наблюдали авторы работы [24]. Таким образом, флуктуации значения показателя преломления при температуре выше 200 °С связано с изменениями поверхности торца волновода.

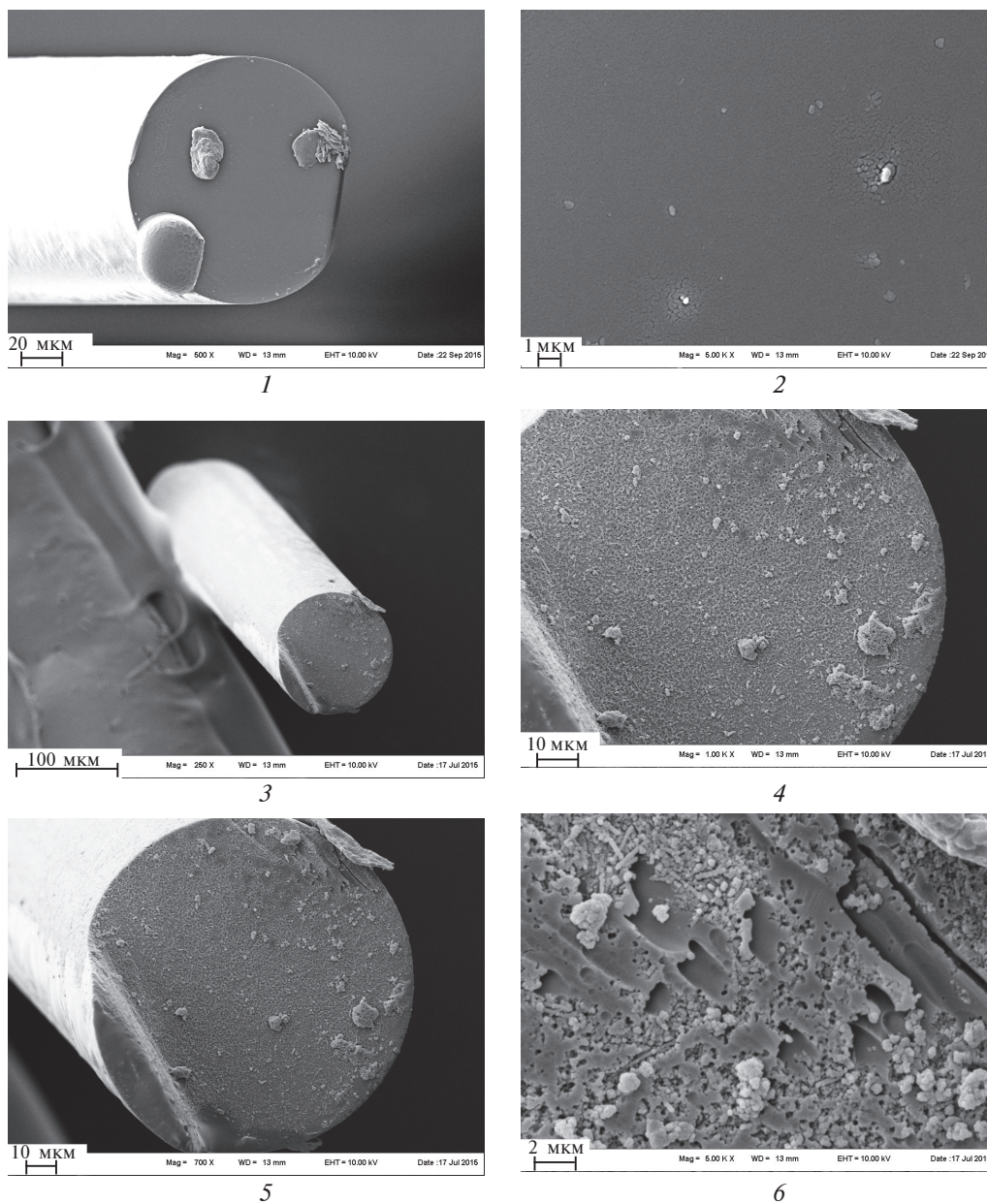


Рис. 6. СЭМ-изображения торца кварцевых оптических волокон (волноводов):
1—2 — свежесрезанного, 3—6 — после проведения измерений плотности воды до температуры 315 °С
при давлении 30,0 МПа (нагрев 65 мин, экспозиция при 315 °С в течение 15 мин)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе получены зависимости плотности реакционной смеси от температуры для следующих процессов: 1) каталитическое гидрирование CO_2 ; 2) конверсия фенола и циклогексанола в суб- и сверхкритической воде. В первом процессе реакционная смесь состояла из H_2 и CO_2 в эквимолярном

соотношении (1 : 1). Во втором процессе в качестве реакционной среды использовали водные растворы фенола и циклогексанола с содержанием растворенного компонента 2 мас. %.

Экспериментально установлено, что волоконно-оптический денситометр может быть использован для определения плотности неводных реакционных смесей в широком диапазоне температур и давлений.

Корректное определение плотностей воды и водно-органических смесей возможно при температурах 25—190 °С. Повышение температуры выше 200 °С делает невозможным мониторинг плотностей реакционных сред ввиду необратимого травления водным флюидом поверхности торца силикатного оптического волновода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев Е.С., Алентьев А.Ю., Белова А.С., Богдан В.И., Богдан Т.В., Быстрова А.В., Гафарова Э.Р., Голубева Е.Н., Гребеник Е.А., Громов О.И., Даванков В.А., Злотин С.Г., Киселев М.Г., Коклин А.Е., Кононович Ю.Н., Лазко А.Э., Лунин В.В., Любимов С.Е., Мартынов О.Н., Мишанин И.И., Музафаров А.М., Нестеров Н.С., Николаев А.Ю., Опарин Р.Д., Паренаго О.О., Паренаго О.П., Покусаева Я.А., Рогова И.А., Соловьева А.Б., Темников М.Н., Тимашев П.С., Турова О.В., Филатова Е.В., Филиппов А.А., Чибиряев А.М., Шалыгин А.С. // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 12. С. 1337. DOI: 10.1070/RCR4932
2. Yoshida K. // The Review of High Pressure Science and Technology. 2012. Vol. 22. No 2. P. 153. DOI: 10.4131/jshpreview.22.153
3. Funazukuri T. // J. Supercrit. Fluids. 2018. Vol. 134. P. 28. DOI: 10.1016/j.supflu.2017.11.035
4. Авдеев М.В., Баграташвили В.Н., Коновалов А.Н., Попов В.К., Цыпина С.И., Соколова М.В., Ке Дж., Полиакофф М., Ву В.З., Ванг Б., Хан Б.Х. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2007. Т. 2. № 1. С. 28.
5. Cabeza L.F., Gracia A., Fernandez A.I., Farid M.M. // Appl. Therm. Eng. 2017. Vol. 125. P. 799. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2017.07.049
6. Рютин С.Б., Скрипов П.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2013. Т. 8. № 1. С. 87.
7. Коклин А.Е., Хасянова Г.М., Глухов Л.М., Богдан В.И. // Изв. АН, Сер. Химия. 2017. № 3. С. 488.
8. Веицкий Г.А., Смирнов А.В., Мащенко Н.В., Коклин А.Е., Богдан В.И. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2021. Т. 16. № 2. С. 57. DOI: 10.34984/SCFTR.2021.16.2.007
9. Радаев А.В., Батраков Н.Р., Мухамадиев А.А., Сабирзянов А.Н. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2009. Т. 4. № 3. С. 7.
10. Валяшко В.М. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2006. Т. 1. № 1. С. 10.
11. Hitchen S.M., Dean J.R. Properties of supercritical fluids. In: J.R. Dean (eds) Applications of Supercritical Fluids in Industrial Analysis. Springer, Dordrecht. 1993. DOI: 10.1007/978-94-011-2146-0_1
12. Björklund E., Sparr-Eskilsson C. EXTRACTION. | Supercritical Fluid Extraction. Editor(s): P. Worsfold, A. Townshend, C. Poole. Encyclopedia of analytical science (Second Edition). Elsevier, 2005. P. 597. DOI: 10.1016/B0-12-369397-7/00691-9
13. Минаев Н.В., Аракчеев В.Г., Рыбалтовский А.О., Фирсов В.В., Баграташвили В.Н. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2014. Т. 9. № 3. С. 55.
14. Филонова О.В., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Борисенко Р.Н., Лекарь А.В., Борисенко Н.И., Минкин В.И. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2008. Т. 3. № 2. С. 37.
15. Воробей А.М., Рубцов Я.П., Зуев Я.И., Паренаго О.О. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2024. Т. 19. № 2. С. 16. DOI: 10.34984/SCFTR.2023.19.2.002
16. Гильмутдинов И.М., Хайрутдинов В.Ф., Кузнецова И.В., Мухамадиев А.А., Габитов Ф.Р., Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2009. Т. 4. № 3. С. 25.

17. Лагунова Е.А., Ивакин Ю.Д., Синев М.Ю., Шашкин Д.П., Фаттахова З.Т., Гордиенко Ю.А. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2019. Т. 14. № 4. С. 49. DOI: 10.34984/SCFTP.2019.14.4.007
18. Ивахнов А.Д., Скребец Т.Э., Богданов М.В. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2018. Т. 13. № 4. С. 14. DOI: 10.34984/SCFTP.2018.13.4.002
19. ООО «Интех ГмбХ» (LLC «Intech GmbH»). Определение плотности газа или жидкости. Приборы и оборудование для определения плотности жидкости и газа. https://intech-gmbh.ru/density_determination/
20. Yoshida K., Matubayasi N., Nakahara M.N. // *The Review of High Pressure Science and Technology*. 2006. Vol. 16. No 4. P. 379. DOI: 10.4131/jshpreview.16.379
21. Зимняков А., Чекмасов С.П., Свиридов А.П., Ушакова О.В., Баграташвили В.Н. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2013. Т. 8. № 3. С. 56.
22. Авдеев М.В., Баграташвили В.Н., Джи Ке, Коновалов А.Н., Полиакофф М., Попов В.К., Соколова М., Цыпина С.И. // *Электронный журнал «Исследовано в России»*. 2003. С. 2369 <http://zhurnal.ape.relarm.ru/articles/2003/200.pdf>
23. Avdeev M.V., Kononov A.N., Bagratashvili V.N., Popov V.K., Tsygina S.I., Sokolova M., Ke J., Poliakov M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. Vol. 6. P. 1258. DOI: 10.1039/b311207a
24. Баграташвили В.Н., Коновалов А.Н., Новицкий А.А., Поляков М., Цыпина С.И. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2009. Т. 4. № 3. С. 39.
25. Зимняков Д.А., Свиридов А.П., Коновалов А.Н., Баграташвили В.Н. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2008. Т. 3. № 3. С. 30.
26. Saitow K., Kajiya D., Nishikawa K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. No 2. P. 422. DOI: 10.1021/ja038176z
27. Аракчеев В.Г., Баграташвили В.Н., Валеев А.А., Морозов В.Б., Попов В.К. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2010. Т. 5. № 4. С. 32.
28. Аракчеев В.Г., Баграташвили В.Н., Валеев А.А., Морозов В.Б., Оленин А.Н., Попов В.К., Яковлев Д.В. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2009. Т. 4. № 1. С. 57.
29. Коновалов А.Н., Попов В.К., Юсупов В.И., Ямагучи Т. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2009. Т. 4. № 2. С. 85.
30. Баграташвили В.Н., Дыхне А.М., Житнев Ю.Н., Зосимов В.В., Лунин В.В., Полиакофф М., Попов В.К., Тимофеев В.В. // *Электронный журнал «Исследовано в России»* 2002. С. 47. <http://zhurnal.ape.relarm.ru/articles/2002/004.pdf>
31. Солнцева А.В., Скворцов Б.В., Борминский С.А. // *Известия Самарского научного центра РАН. Физика и электроника*. 2014. Т. 16. № 6. С. 85.
32. Brunner G. // *J. Supercritical Fluids*. 2018. Vol. 134. P. 2. DOI: 10.1016/j.supflu.2017.12.031
33. Jin H., Ding W., Bai B., Cao C. // *Reviews in Chemical Engineering*. 2022. Vol. 38. P. 95. <https://doi.org/10.1515/revce-2019-0068>
34. Vega L.F. // *J. of Supercritical Fluids*. 2018. Vol. 134. P. 41. 10.1016/j.supflu.2017.12.025
35. Коклин А.Е., Кустов А.Л., Богдан В.И. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2013. № 3. С. 4. https://scf-tp.ru/articles/2013_03/1_r.html
36. Bogdan V.I., Zholobenko V.L., Bogdan T.V., Kustov A.L., Koklin A.E., Mishanin I.I., Mashchenko N.V., Bogorodskiy S.E. // *J. Supercritical Fluids*. 2024. Vol. 213. P. 106355. DOI: 10.1016/j.supflu.2024.106355
37. Bogdan V.I., Zholobenko V.L., Bogdan T.V., Kustov A.L., Koklin A.E., Mishanin I.I., Mashchenko N.V., Bogorodskiy S.E. // *Mendeleev Com.* 2025. Vol. 35. P. 1.
38. Thermophysical Properties of Fluid Systems // <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>.
39. Bogdan V.I., Pokusaeva Y.A., Koklin A.E., Savilov S.V., Chernyak S.A., Lunin V.V., Kustov L.M. // *Energy Technology*. 2019. Vol. 7. No 9. DOI: 10.1002/ente.201900174
40. Покусеева Я.А., Коклин А.Е., Елисеев О.Л., Казанцев Р.В., Богдан В.И. // *Известия академии наук*. 2020. Vol. 69. № 2. С. 237.
41. Chernyak S.A., Ivanov A.S., Stolbov D.N., Maksimov S.V., Maslakov K.I., Chernavskii P.A., Pokusaeva Y.A., Koklin A.E., Bogdan V.I., Savilov S.V. // *Carbon*. 2020. Vol. 168. P. 475. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.06.067
42. Bogdan T.V., Koklin A.E., Mishanin I.I., Chernavsky P.A., Pankratov D.A., Kim O.A., Bogdan V. // *ChemPlusChem*. 2024. Vol. 89. e202400327. DOI: 10.1002/cplu.202400327

43. *Боброва Н.А., Мишанин И.И., Коклин А.Е., Богдан В.И.* // *Сверхкритические флюиды: Теория и Практика*. 2021. № 3. С. 19. DOI: 10.1134/S199079312207003X
 44. *Bogdan V.I., Koklin A.E., Bogdan T.V., Mishanin I.I., Kalenchuk A.N., Laptinskaya T.V., Kustov L.M.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020. Vol. 45. No 55. P. 30178. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.086
 45. *Bogdan V.I., Koklin A.E., Kalenchuk A.N., Maschenko N.V., Bogdan T.V., Kustov L.M.* // *Biomass and Bioenergy*. 2020. Vol. 143. I. 105849. DOI: 10.1016/j.biombioe.2020.105849
 46. *Koklin A.E., Bobrova N.A., Bogdan T.V., Mishanin I.I., Bogdan V.I.* // *Molecules*. 2022. Vol. 27. No 5. P. 1494. DOI: 10.3390/molecules27051494
 47. *Bogdan T.V., Bobrova N.A., Koklin A.E., Mishanin I.I., Odintsova E.G., Antipova M.L., Petrenko V.E., Bogdan V.I.* // *J. Mol. Liquids*. 2023. Vol. 383. 122030. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.122030
 48. *Боброва Н.А., Богдан Т.В., Мишанин И.И., Коклин А.Е., Мащенко Н.В., Смирнов А.В., Фирсов Д.А., В.И. Богдан* // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2023. Т. 72. № 9. С. 2235.
 49. *Bogdan T.V., Koklin A.E., Mashchenko N.V., Bobrova N.A., Korotaeva A.M., Mishanin I.I., Fedoseev T.V., Bogorodskiy S.E., Antipova M.L., Petrenko V.E., Odintsova E.G., Bogdan V.I.* // *J. Mol. Liquids*. 2024. Vol. 415. P. 126284. DOI: 10.1016/j.molliq.2024.126284
 50. *Кесслер М.Ю., Петренко В.Е.* *Вода: некоторые решенные и нерешенные проблемы*. В кн.: *Вода: структура, состояние.. сольватация. Достижения последних лет*. М.: Наука, 2003. С. 6.
 51. *Malenkov G.G.* // *Phys. Wave Phen.* 2020. Vol. 28. P. 154. DOI: 10.3103/S1541308X20020107
 52. *Tokushima T., Harada Y., Takahashi O., Senba Y., Ohashi H., Pettersson L.G.M., Nilsson A., Shin S.* // *Chem. Phys. Lett.* 2008. Vol. 460. P. 387. DOI: 10.1016/j.cplett.2008.04.077
 53. *Ralph L.* // *ChemPhysChem*. 2007. Vol. 8. P. 938. DOI: 10.1002/cphc.200700067
 54. *Malenkov G.G.* // *J. Struct. Chem.* 2016. Vol. 57. № 4. P. 793. DOI: 10.1134/S0022476616040247
 55. *Abramovich A.I., Lanshina L.V.* // *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2015. Vol. 89. No 7. P. 1211. DOI: 10.1134/S003602441507002X
 56. *Simeski F., Ihme M.* // *Nat. Commun.* 2023. Vol. 14. P. 1996. DOI: 10.1038/s41467-023-37645-z
-

EXPERIENCE OF USING THE «LAZEROCHIM» DENSITOMETER TO DETERMINE THE DENSITIES OF WATER-ORGANIC REACTION MEDIA

A.E. Koklin — Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID 0000-0002-1304-2408. E-mail: koklin@ioc.ac.ru

Y.A. Pokusaeva — Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. E-mail: yana_pokusaeva@inbox.ru

T.V. Bogdan — Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow, Russia; Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID 0000-0002-1078-1141. E-mail: chemist2014@yandex.ru

S.E. Bogorodskiy — Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. E-mail: Эл. почта: bogens2@mail.ru.

K.V. Azarov — Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. E-mail: azkrestian@gmail.com

V.I. Bogdan — Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID 0000-0001-9716-1748. E-mail: Эл. почта: vibogdan@gmail.com (for correspondence).

The dependences of the reaction mixture density on temperature are analyzed for the following processes: 1) catalytic hydrogenation of CO₂; 2) conversion of phenol and cyclohexanol in sub- and supercritical water. The density measurements were performed using «Lazerokhim» fiber-optic densitometer. The state of the waveguide end face surface

after measurements at elevated temperature was analyzed using scanning electron microscopy (SEM). It was found that for non-aqueous reaction mixtures, the laser-optical method of density monitoring is applicable in a wide range of temperatures and pressures. In the case of water and water-organic mixtures, correct determination of the densities is possible only at temperatures of 25–190°C, since an increase in temperature above 200°C leads to irreversible etching of the silicate optical waveguide end face surface by water-containing fluid.

Key words: supercritical fluids, density, fibre-optic densitometer, CO₂ hydrogenation, phenol conversion.

REFERENCES

1. *Alekseev E.S., Alentiev A.Yu., Belova A.S., Bogdan V.I., Bogdan T.V., Bystrova A.V., Gafarova E.R., Golubeva E.N., Grebenik E.A., Gromov O.I., Davankov V.A., Zlotin S.G., Kiselev M.G., Koklin A.E., Kononevich Y.N., Lazhko A.E., Lunin V.V., Lyubimov S.E., Martyanov O.N., Mishanin I.I., Muzafarov A.M., Nesterov N.S., Nikolaev A.Y., Oparin R.D., Parenago O.O., Parenago O.P., Pokusaeva Y.A., Ronova I.A., Solovieva A.B., Temnikov M.N., Timashev P.S., Turova O.V., Filatova E.V., Philippov A.A., Chibiryayev A.M., Shalygin A.S.* // Russ. Chem. Rev. 2020. Vol. 89. No 12. P. 1337. DOI: 10.1070/RCR4932
2. *Yoshida K.* // The Review of High Pressure Science and Technology. 2012. Vol. 22. No 2. P. 153. DOI: 10.4131/jshpreview.22.153
3. *Funazukuri T.* // J. Supercrit. Fluids. 2018. Vol. 134. P. 28. DOI: 10.1016/j.supflu.2017.11.035
4. *Avdeev M.V., Bagratashvili V.N., Konovalov A.N., Popov V.K., Tsygina S.I., Sokolova M.V., Ke J., Poliakov M., Wu W.Z., Wang B., Han B.X.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2007. Vol. 1. P. 28.
5. *Cabeza L.F., Gracia A., Fernandez A.I., Farid M.M.* // Appl. Therm. Eng. 2017. Vol. 125. P. 799. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2017.07.049
6. *Ryutin S.B., Skripov P.V.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2013. Vol. 7. P. 87. DOI: 10.1134/S1990793113080101
7. *Koklin A.E., Hasyanova G.M., Glukhov L.M., Bogdan V.I.* // Russ. Chem. Bull. 2017. Vol. 66. No 3. P. 488. DOI: 10.1007/s11172-017-1760-5
8. *Veshchitsky G.A., Smirnov A.V., Mashchenko N.V., Koklin A.E., Bogdan V.I.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. Vol. 15. P. 1299. DOI: 10.1134/S1990793121080133.
9. *Radaev A.V., Batrakov N.R., Muhamadiev A.A., Sabirzyanov A.N.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 3. No 8. P. 1134. DOI: 10.1134/S1990793109080028
10. *Valyashko V.M.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2006. Vol. 1. P. 10.
11. *Hitchen S.M., Dean J.R.* Properties of supercritical fluids. In: Dean, (eds) Applications of Supercritical Fluids in Industrial Analysis. Springer, Dordrecht. DOI: 10.1007/978-94-011-2146-0_1
12. *Björklund E., Sparr-Eskilsson C.* Extraction. Supercritical Fluid Extraction. Editor(s): P. Worsfold, A. Townshend, C. Poole, Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition). 2005. Elsevier. P. 597. DOI: 10.1016/B0-12-369397-7/00691-9
13. *Minaev N.V., Arakcheev V.G., Rybaltovskii A.O., Firsov V.V., Bagratashvili V.N.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2015. Vol. 9. P. 1074. DOI: 10.1134/S1990793115070118]
14. *Filonova O.V., Borisenko S.N., Maksimenko E.V., Borisenko R.N., Lekar A.V., Borisenko N.I., Minkin V.I.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2008. Vol. 3. No 2. P. 37.
15. *Vorobei A.M., Rubtsov Y.P., Zuev Y.I., Parenago O.O.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2024. Vol. 19. No 2. P. 16. DOI: 10.34984/SCFTP.2023.19.2.002
16. *Gil'mutdinov I.M., Khairutdinov V.F., Kuznetsova I.V., Mukhamadiev A.A., Gabitov F.R., Gumerov F.M., Sabirzyanov A.N.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 3. P. 1145. DOI: 10.1134/S1990793109080041
17. *Lagunova E.A., Ivakin Yu.D., Sinev M.Yu., Shashkin D.P., Fattakhova Z.T., Gordienko Yu.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 20201. Vol. 4. P. 1163. DOI: 10.1134/S199079312007009X.
18. *Ivakhnov A.D., Skrebets T.E., Bogdanov M.V.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. Vol. 13. P. 1125. DOI: 10.1134/S199079311907008X.
19. Liquid density measurement instruments and equipment to industrial enterprises of Russia. Engineering company INTECH GmbH. https://intech-gmbh.ru/density_determination/

20. Yoshida K., Matubayasi N., Nakahara M.N. // Review of High Pressure Science and Technology. 2006. Vol. 16. No 4. P. 379. DOI: 10.4131/jshpreview.16.379
21. Zimnyakov D.A., Chekmasov S.P., Sviridov A.P., Ushakova O.V., Bagratashvili V.N. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2014. Vol. 8. P. 984. DOI: 10.1134/S1990793114070148.
22. Avdeev M.V., Bagratashvili V.N., Ke J., Konovalov A.N., Poliakov M., Popov V.K., Sokolova M., Tsykina S.I. // Electronic J. «Researched in Russia». 2003. P. 2369. <http://zhurnal.ape.relarm.ry/articles/2003/200.pdf>
23. Avdeev M.V., Konovalov A.N., Bagratashvili V.N., Popov V.K., Tsykina S.I., Sokolova M., Ke J., Poliakov M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. 6. P. 1258. DOI: 10.1039/b311207a
24. Bagratashvili V.N., Konovalov A.N., Novitsky A.A., Poliakov M., Tsykina S.I. // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2009. Vol. 3. P. 39.
25. Zimnyakov D.A., Sviridov A.P., Konovalov A.N., Bagratashvili V.N. // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2008. Vol. 3. P. 30.
26. Saitow K., Kajiya D., Nishikawa K. // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. No 2. P. 422. DOI: 10.1021/ja038176z
27. Arakcheev V.G., Bagratashvili V.N., Valeev A.A., Morozov V.B., Popov V.K. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2010. Vol. 4. P. 1245. DOI: 10.1134/S1990793110080117.
28. Arakcheev V.G., Bagratashvili V.N., Valeev A.A., Morozov V.B., Olenin A.N., Popov V.K., Yakovlev D.V. // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2009. Vol. 1. P. 57.
29. Konovalov A.N., Popov V.K., Yusupov V.I., Yamaguchi T. // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2009. Vol. 2. P. 85.
30. Bagratashvili V.N., Dykhne A.M., Zhitnev Y.N., Zosimov V.V., Lunin V.V., Poliakov M., Popov V.K., Timofeev V.V. // Electronic J. «Researched in Russia». 2002. P. 47. <http://zhurnal.ape.relarm.ry/articles/2002/004.pdf>
31. Solntseva A.V., Skvortsov B.V., Borminsky S.A. // Izvestia Samara Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Physics and Electronics. 2014. Vol. 16. No 6. P. 85.
32. Brunner G. // J. of Supercritical Fluids. 2018. Vol. 134. P. 2. DOI: 10.1016/j.supflu.2017.12.031
33. Jin H., Ding W., Bai B., Cao C. // Reviews in Chem. Engineering. 2022. Vol. 38. P. 95. <https://doi.org/10.1515/revce-2019-0068>
34. Vega L.F. // J. of Supercritical Fluids. 2018. Vol. 134. P. 41. 10.1016/j.supflu.2017.12.025
35. Koklin A.E., Kustov A.L., Bogdan V.I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2014. Vol. 8. P. 967. DOI: 10.1134/S1990793114070082.
36. Bogdan V.I., Zholobenko V.L., Bogdan T.V., Kustov A.L., Koklin A.E., Mishanin I.I., Mashchenko N.V., Bogorodskiy S.E. // J. of Supercritical Fluids. 2024. Vol. 213. I. 106355. DOI: 10.1016/j.supflu.2024.106355
37. Bogdan V.I., Zholobenko V.L., Bogdan T.V., Kustov A.L., Koklin A.E., Mishanin I.I., Mashchenko N.V., Bogorodskiy S.E. // Mendeleev Com. 2025. Vol. 35. P. 1.
38. Thermophysical Properties of Fluid Systems // <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>.
39. Bogdan V.I., Pokusaeva Y.A., Koklin A.E., Savilov S.V., Chernyak S.A., Lunin V.V., Kustov L.M. // Energy Technology. 2019. Vol. 7. No 9. DOI: 10.1002/ente.201900174
40. Pokusaeva Ya.A., Koklin A.E., Eliseev O.L., Kazantsev R.V., Bogdan V.I. // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. No 2. P. 237. DOI: 10.1007/s11172-020-2751-5
41. Chernyak S.A., Ivanov A.S., Stolbov D.N., Maksimov S.V., Maslakov K.I., Chernavskii P.A., Pokusaeva Y.A., Koklin A.E., Bogdan V.I., Savilov S.V. // Carbon. 2020. Vol. 168. P. 475. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.06.067
42. Bogdan T.V., Koklin A.E., Mishanin I.I., Chernavsky P.A., Pankratov D.A., Kim O.A., Bogdan V. // ChemPlusChem. 2024. Vol. 89. e202400327. DOI: 10.1002/cplu.202400327
43. Bobrova N.A., Mishanin I.I., Koklin A.E., Bogdan V.I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. Vol. 16. No 7. P. 1200. DOI: 10.1134/S199079312207003X
44. Bogdan V.I., Koklin A.E., Bogdan T.V., Mishanin I.I., Kalenchuk A.N., Laptinskaya T.V., Kustov L.M. // Int. J. of Hydrogen Energy. 2020. Vol. 45. No 55. P. 30178. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.086
45. Bogdan V.I., Koklin A.E., Kalenchuk A.N., Maschenko N.V., Bogdan T.V., Kustov L.M. // Biomass and Bioenergy. 2020. Vol. 143. 105849. DOI: 10.1016/j.biombioe.2020.105849
46. Koklin A.E., Bobrova N.A., Bogdan T.V., Mishanin I.I., Bogdan V.I. // Molecules. 2022. Vol. 27. No 5. P. 1494. DOI: 10.3390/molecules27051494

**Опыт использования денситометра «Лазерохим»
для определения плотностей водно-органических реакционных сред**

47. Bogdan T.V., Bobrova N.A., Koklin A.E., Mishanin I.I., Odintsova E.G., Antipova M.L., Petrenko V.E., Bogdan V.I. // J. Mol. Liquids. 2023. Vol. 383. I. 122030. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.122030
 48. Bobrova N.A., Bogdan T.V., Mishanin I.I., et al. // Russ. Chem. Bull. 2023. Vol. 72. P. 2235. DOI: 10.1007/s11172-023-4020-x
 49. Bogdan T.V., Koklin A.E., Mashchenko N.V., Bobrova N.A., Korotaeva. A.M., Mishanin I.I., Fedoseev T.V., Bogorodskiy S.E., Antipova M.L., Petrenko V.E., Odintsova E.G., Bogdan V.I. // J. Mol. Liquids. 2024. Vol. 415. P. 126284. DOI: 10.1016/j.molliq.2024.126284
 50. Kessler M.Yu., Petrenko V.E. Water: some solved and unsolved problems. In book: Water: structure, solvation state. Achievements of recent years. Moscow: Nauka, 2003. P. 6.
 51. Malenkov G.G. // J. Struc. Chem., Supplement. 2006. Vol. 47. P. 5.
 52. Tokushima T., Harada Y., Takahashi O., Senba Y., Ohashi H., Pettersson L.G.M., Nilsson A., Shin S. // Chem. Phys. Lett. 2008. Vol. 460. P. 387. DOI: 10.1016/j.cplett.2008.04.077
 53. Ralph L. // ChemPhysChem. 2007. Vol. 8. P. 938. DOI: 10.1002/cphc.200700067
 54. Malenkov G.G. // J. Struc. Chem. 2016. Vol. 57. No 4. P. 793. DOI: 10.1134/S0022476616040247
 55. Abramovich A.I., Lanshina L.V. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2015. Vol. 89. No 7. P. 1211. DOI: 10.1134/S003602441507002X
 56. Simeski F., Ihme M. // Nat. Commun. 2023. Vol. 14. P. 1996. DOI: 10.1038/s41467-023-37645-z
-
-