



Российская академия наук
Министерство науки и высшего образования РФ
Тверской государственной технической университет
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
Тверское региональное отделение общероссийской общественной организации
«Российский союз молодых ученых»
ЗАО "ШАГ"
Редколлегия журнала «Сверхкритические флюиды: теория и практика»

XII Научно-практическая конференция с международным участием

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

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

03 – 08 июля 2023 г.

г. Тверь

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ



Тверской государственный технический университет



*Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова*



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



*Тверское региональное отделение Общероссийской
общественной организации «Российский союз молодых
ученых»*



ЗАО «ШАГ»



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

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА



ЗАО «ШАГ»

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРТНЕРЫ



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



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

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ КОНФЕРЕНЦИИ:

С.Н. Калмыков, академик РАН, вице-президент РАН, научный руководитель Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва)

ЗАМЕСТИТЕЛИ ПРЕДСЕДАТЕЛЕЙ ОРГКОМИТЕТА:

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

М.Г. Сульман, д.х.н., Тверской государственный технический университет (Тверь)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

И.М. Абдулагатов, профессор, д.т.н., Института физики ДНЦ РАН (Махачкала)

В.И. Богдан, д.х.н., профессор, ИОХ РАН (Москва)

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

А.А. Востриков, профессор, д.ф.-м.н., чл.-корр. РИА, ИТ СО РАН (Новосибирск)

Е.Н. Голубева, д.х.н., МГУ (Москва)

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

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

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

О.И. Койфман, академик РАН, д.х.н., профессор, Ивановский ГХТУ (Иваново)

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

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

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

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

Б.Ф. Мясоедов, академик РАН, д.х.н., профессор, ГЕОХИ РАН (Москва)

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

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

М. Поляков, профессор, Ноттингемский университет (Великобритания)

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

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

М.Ю. Синёв, д.х.н., ИХФ РАН (Москва)

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

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

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

А.Ф. Иванников, ТТГУ (Тверь)

В.В. Рябова, ИХР РАН (Иваново)

Н.А. Кожевникова, СКФ-ТП (Москва)

М.Г. Тарасевич, ЗАО «ШАГ» (Москва)

НАУЧНЫЙ СЕКРЕТАРЬ:

О.О. Паренаго, к.х.н., ИОНХ РАН (Москва)

НАУЧНАЯ ПРОГРАММА

В научную программу XII Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» включены 9 пленарных лекций (40 мин), 4 ключевые лекции (30 мин), 35 устных докладов (20 мин), 26 устных докладов молодых ученых (10 мин), 37 стендовых докладов и 20 заочных докладов, рассматривающих широкий круг фундаментальных и прикладных вопросов, связанных с разработкой и применением сверхкритических технологий по направлениям:

- *Фундаментальные основы сверхкритического состояния вещества; теория и моделирование*
- *Физические методы исследования СКФ: анализ и диагностика; методологические аспекты*
- *Создание катализаторов с участием веществ в СКФ, катализ, органический и неорганический синтез*
- *Процессы «зеленой химии» с участием СКФ, защита окружающей среды и утилизация отходов*
- *Переработка CO₂ и природного сырья (минерального, углеводородного и возобновляемого); вопросы энергетики*
- *Технологические основы применения СКФ:*
 - *Синтез и модифицирование функциональных материалов*
 - *Фармация, косметология, медицина*
 - *Пищевые производства и продукты питания*

В рамках конференции будет проведена III Всероссийская молодежная научная школа «Экологические технологии переработки отходов с получением новых материалов и

энергоносителей» и XIV Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем».

Рабочие языки конференции – русский и английский.

ЭКОЛОГИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И ПОЛУЧЕНИЯ
ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СРЕДЕ УСТОЙЧИВЫХ СЖИЖЕННЫХ ГАЗОВ
И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 47.

e-mail: zlotin@ioc.ac.ru

В докладе рассмотрены экологичные и безопасные методы синтеза энергоемких соединений (ЭС) и материалов (ЭМ) с помощью реакций N-, O- и C-нитрования в среде диоксида углерода и низших фреонов, в частности 1,1,1,2-тетрафторэтана (ТФЭ), в жидком и сверхкритическом (ск) состоянии. Нитрующим агентом в этих реакциях служит окись азота (V), получаемая окислением доступной окиси азота (IV). Единственным побочным продуктом является азотная кислота – ценный реагент для органического синтеза. Комбинированное использование N₂O₅ и устойчивых к окислению негорючих сред (CO₂ или ТФЭ) позволило уменьшить взрыво- и пожароопасность (нитрование в «огнетушителе») и улучшить экологические характеристики этих стратегически важных процессов. Реализованы как периодический, так и проточный режимы нитрования, последний существенно (на два порядка) повышает производительность реакций и исключает попадание фреона в атмосферу. Разработаны селективные, безопасные и безвредные для окружающей среды процессы формирования микро- и наночастиц ЭМ, в том числе покрытых защитными полимерными пленками, в среде ск-CO₂ и ТФЭ.

Осуществлена прямая СН-функционализация циклических алканов C₅, C₆, C₈ оксидом азота (IV) при облучении УФ-светом в мягких условиях (35-50 °С) в среде ск-CO₂. В зависимости от условий (в присутствии молекулярного кислорода или без него) образуются нитрокси- или нитроциклоалканы – ценные полупродукты для химической и фармацевтической промышленности.

Выявлены новые направления применения сжиженных газов и сверхкритических флюидов в тонком органическом синтезе. В среде ск-CO₂ впервые проведены трехкомпонентная реакция Штрекера, используемая для получения α-аминокислот, и асимметрические реакции в присутствии органокатализаторов, в том числе реакции Михаэля и домино-реакции. Получены предшественники наиболее активных энантиомеров применяемых в клинике транквилизаторов, ценных для фармакологии β-

аминофосфоновых кислот, прекурсоры алкалоидов и лекарств, ингибирующих синтез холестерина. Во всех случаях из процессов исключены органические растворители – продукты нефтепереработки. Их можно рассматривать как прообразы «зеленых» флюидных технологий получения социально значимых лекарств, лишенных вредных побочных эффектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проекты 18-73-10207, 20-73-00230, 23-73-00071).

АДСОРБЦИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО МЕТАНА
НА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУРАХ

А. А. Фомкин

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

119071 Ленинский проспект, 31, корп. 4. Москва, Россия

e-mail: *fomkinaa@mail.ru*

Адсорбционное аккумулирование энергетических газов, таких как метан, водород, кислород, углекислый газ, окись углерода и другие, в области сверхкритических температур является актуальной проблемой для разных отраслей промышленности. В последние годы металлоорганические каркасные структуры (MOF-структуры) рассматриваются как перспективные адсорбенты для систем хранения таких газов. Адсорбционная активность MOF-структур существенно зависит от химического состава поверхности, структурных и энергетических характеристик адсорбента.

В работе исследована адсорбция метана при давлениях до 40 МПа и температурах 303, 313, 323, 343, 333 К на MOF-структурах, содержащих ионы меди (С-300-1), алюминия (А-520-1), цинка (Z-205-1) и органические лиганды по [M. Eddaoudi, J. Kim, N.L. Rosi et al. // Science 295 (2002) 469-473]. Структурно - энергетические характеристики адсорбентов определяли по стандартному пару бензолу с применением Теории объемного заполнения микропор; $S_{БЭТ}$ определяли по азоту при 77 К.

Адсорбент	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	$S_{БЭТ}$, м ² /г
Z-205-1	2.74	11.3	1.06	5400
С-300-1	0.75	29.7	0.40	1660
А-520-1	0.49	19.8	0.62	1033

Удельная объемная плотность метана в системах хранения метана на MOF-структурах существенно различается в зависимости от p, T – параметров адсорбционной системы. При 10 МПа и 313 К наибольшая объемная плотность метана 155 м³(нТД)/м³ получена на структуре С-300-1. Для структур А-520-1 и Z-205-1 объемные плотности метана близки и составляют около 100 м³(нТД)/м³. Проведен термодинамический анализ адсорбции метана на MOF- структурах.

Работа выполнена в рамках Госзадания, тема № 122011300053-8

SUPERCRITICAL METHANE ADSORPTION ONTO METAL-ORGANIC FRAMEWORK
STRUCTURES

A. A. Fomkin

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of
Sciences*

Leninskii prospect, 31/4. Moscow, 119071 Russia,

e-mail: *fomkinaa@mail.ru*

Adsorption accumulation of energy gases such as methane, hydrogen, oxygen, carbon dioxide, carbon oxide and others, within a range of supercritical temperatures is relevant to various industrial applications. Currently, metal-organic framework structures (MOF-structures) are considered as perspective adsorbents for storage of these gases. The adsorption capacity of MOF-structures depends essentially on its surface chemistry, structural and energy parameters.

In the present work, the phenomenon of methane adsorption onto the MOF composed of inorganic building units as copper (C-300-1), aluminum (A-520-1), and zinc (Z-205-1) ions linked with organic ligands [*M. Eddaoudi, J. Kim, N.L. Rosi et al. // Science 295 (2002) 469-473*] were investigated at a pressure up to 40 MPa and temperatures of 303, 313, 323, 333, 343 K. The structural and energy characteristics of the adsorbents were determined from the adsorption data of standard benzene vapors using the Theory of volume filling of micropores; the specific surface area S_{BET} was calculated from the nitrogen adsorption data at 77 K.

Adsorbent	W_0 , cm ³ /g	E_0 , kJ/mol	x_0 , nm	S_{BET} , m ² /g
Z-205-1	2.74	11.3	1.06	5400
C-300-	0.75	29.7	0.40	1660
A-520-1	0.49	19.8	0.62	1033

The specific volumetric density of methane in the MOF-based storage systems varies significantly depending on p, T -parameters of the adsorption systems. At 10 MPa and 313 K, the highest volumetric methane density of 155 m³ (NTP)/m³ was found for the C-300-1-based storage system. For A-520-1 and Z-205-1, the volumetric methane densities were found to be about of 100 m³ (NTP)/m³. The thermodynamic analysis of the methane adsorption on the MOF-based adsorbents was carried out.

The work was carried out within the framework of the State Assignment (Theme no.122011300053-8)

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ ТОПЛИВ
ИЗ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ

Б.Н. Кузнецов

Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН

E-mail: *bnk@icct.ru*

Огромные ресурсы природного органического сырья, альтернативные нефти и газу, представлены ископаемыми углями. Однако, уголь является экологически опасным топливом. Снижение ущерба окружающей среде от угольной энергетики достигается за счет применения более безопасных с экологической точки зрения жидких и газообразных продуктов термохимической переработки углей.

Известны две группы технологий получения жидких топлив из угля. К одной из них относятся процессы прямого ожижения угля при повышенных температурах и давлениях в среде до- и сверхкритических растворителей. Другая группа основана на интеграции процессов парокислородной газификации угля в синтез-газ (H_2+CO) и каталитической переработке последнего в жидкие моторные топлива.

К настоящему времени предложено более 30 технологических решений по прямому ожижению углей в до- и сверхкритических растворителях, часть из которых прошла опытно-промышленную и промышленную отработку. Однако, все разрабатываемые процессы по своей эффективности уступают технологиям производства жидких топлив из нефти.

В докладе обобщены результаты выполненных в ИХХТ СО РАН исследований по совершенствованию процессов ожижения углей путем использования дешевых железосодержащих катализаторов в комбинации с водорододонорными растворителями или добавок органических веществ с повышенным содержанием водорода (нефтяные остатки, синтетические полимеры).

Экспериментально установлена корреляция между химическим составом, величиной удельной поверхности, способом введения в сырье железосодержащих катализаторов и их активностью в процессах ожижения бурых и каменных углей.

В качестве растворителя испытаны как индивидуальные соединения (изопропиловый спирт, толуол, тетралин), так и технические вещества (высококипящие фракции нефти и жидкие угольные продукты гидрогенизации угля). Установлена тенденция возрастания каталитической активности с увеличением числа ароматических колец и степени их конденсированности в среднестатистической молекуле растворителя.

В процессах ожижения угля высокие конверсии ОМУ и выход жидких продуктов достигаются не только при сочетании оптимальных способов мехактивирования катализаторов и их введения в сырье, но и в результате использования растворителей с максимальной водорододonorной способностью. При этом конверсия ОМУ и выход жидких продуктов возрастали в следующем ряду углей: каменный “Г” (69 мас.% и 49.0 мас.%) > каменный “Д” (72 мас.% и 54.4 мас.%) > бурый (91 мас.% и 65.5 мас.%)

Процессы совместного ожижения углей с синтетическими полимерами используются для повышения выхода и качества получаемых жидких продуктов. Такие полимеры с высоким отношением Н/С, как полиэтилен, полипропилен, полистирол способны выступать в качестве источников водорода в этих процессах. Мехактивированные железорудные катализаторы увеличивают конверсию смеси угля и синтетических полимеров и выход образующихся жидких продуктов. При этом наблюдается резкое снижение содержания олефинов и полициклических ароматических углеводородов в жидких продуктах.

Показана возможность получения дорожных битумов путем термического растворения смесей бурового угля и различных синтетических полимерных материалов (полиэтилена, полипропилена, резиновых отходов) в тяжелых остатках дистилляции нефти. Разработанная технология включает стадии термического растворения смеси бурого угля и полимера в нефтяном остатке (1:1) и последующей обработки образующихся высококипящих продуктов перегретым водяным паром в присутствии активированных железорудных катализаторов. Основными продуктами процесса являются битум и дистиллятные углеводородные фракции. Получаемые битумы по основным характеристикам соответствуют нефтяным битумам, а дистиллятные продукты можно использовать в качестве сырья для производства моторных топлив и растворителей. Модификаторы битумов, полученные растворением маслостойких каучуков и отходов их производства (коагулюм) в жидких продуктах терморазложения бурового угля, можно использовать при производстве морозоустойчивого асфальтобетона.

SUPERCRITICAL FLUIDS IN THE PROCESSES OF LIQUID FUELS PRODUCTION
FROM FOSSIL COALS

B.N. Kuznetsov

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS

E-mail: *bnk@icct.ru*

Huge resources of natural organic raw materials, alternative oil and gas are represented by fossil coals. However, coal is an environmentally hazardous fuel. Reduction of environmental damage from coal energetics is achieved through the use of ecology safer liquid and gaseous products of thermochemical processing of coal.

Two groups of technologies for producing liquid fuels from coal are known. One of them includes the processes of direct coal liquefaction at elevated temperatures and pressures in sub- and supercritical solvents. Another group is based on the integration of the processes of steam-oxygen gasification of coal into synthesis gas (H_2+CO) and the catalytic processing of the latter into liquid motor fuels.

To date, more than 30 technological solutions have been developed for the direct liquefaction of coals in sub- and supercritical solvents, some of which have passed pilot and industrial testing.

The report summarizes the results of research carried out at the ICCT SB RAS on improving the processes of coal liquefaction by using cheap iron-containing catalysts in combination with hydrogen-donor solvents or additives organic substances with a high hydrogen content (oil residues, synthetic polymers).

The correlation between the chemical composition, the value of the specific surface area, the method of introducing iron-containing catalysts into the raw materials and catalytic activity in the processes of liquefaction of brown and black coals has been experimentally established. Both individual compounds (isopropanol, toluene, tetralin) and technical substances (high-boiling oil fractions, liquid coal products) were tested as solvents. The trend of rising catalytic activity with an increase in the number of aromatic rings and the degree of their condensation in the average solvent molecule has been established.

In coal liquefaction processes, high conversions of the organic mass of coal (OMC) and the yield of liquid products are achieved not only by combining optimal methods of catalysts activation and their introduction into raw materials, but also as a result of the use of solvents with maximum hydrogen-donor capacity. At the same time, the conversion of OMC and the yield of liquid products increased in the next series of coals: black coal "G" (69 mas.% and 49.0 mas.%) > black coal "D" (72 mas.% and 54.4 mas.%) > brown coal (91 mas.% and 65.5 mas.%)

The processes of co-liquefaction of brown coal with synthetic polymers are used to increase the yield and quality of the resulting liquid products. Polymers with a high H/C ratio, such as polyethylene, polypropylene, polystyrene can act as a sources of hydrogen in these processes. Mechanically activated iron ore catalysts increase the conversion of a mixture of coal and synthetic polymers and the yield of resulting liquid products. At the same time, there is a sharp decrease in the content of olefins and polycyclic aromatic hydrocarbons in liquid products.

The possibility of production road bitumen by thermal dissolution of mixtures of brown coal and various synthetic polymeric materials (polyethylene, polypropylene, rubber waste) in heavy residues of oil distillation is shown. The developed technology includes the stages of thermal dissolution of brown coal and polymer mixture in the oil residue (1:1) and subsequent treatment of the resulting high-boiling products with superheated water vapor in the presence of activated iron ore catalysts. The main products of the process are bitumen and distillate hydrocarbon fractions. The resulting bitumen, according to its main characteristics, corresponds to petroleum bitumen, and distillate products can be used for production of motor fuels and solvents. Bitumen modifiers obtained by dissolving oil-resistant rubbers and their production waste (koagulum) in liquid products of thermal dissolution of brown coal can be used in the production of frost-resistant asphalt.

ГАЗИФИКАЦИЯ И ОКИСЛЕНИЕ ОТХОДОВ БИОМАССЫ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ: ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ АСПЕКТЫ

Федяева О.Н.

*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН**fedyayeva@itp.nsc.ru*

Переработка отходов биомассы (осадок муниципальных стоков, отходы древесины, сельского хозяйства, агропромышленного комплекса, животноводства и птицеводства) вызывает большой интерес из-за возможности одновременного восстановления ресурсов и снижения нагрузки на окружающую среду. Непрерывное увеличение объема таких отходов позволяет рассматривать их как в качестве возобновляемого топлива, так и сырья для производства синтез-газа. Поскольку отходы биомассы обводнены (содержание воды в них варьируется от 50 до 90%), а традиционные методы термической переработки требуют их предварительного высушивания, сопровождающегося эмиссией токсичных веществ в атмосферу, то конверсия этих отходов в сверхкритической воде (СКВ: $T > 374^{\circ}\text{C}$, $P > 22.1$ МПа), осуществляемая с использованием замкнутых реакционных систем, рассматривается в качестве одного из перспективных методов их переработки.

Из анализа литературных данных следует, что основное внимание исследователей сфокусировано на СКВ газификации отходов биомассы, направленной на получение синтез-газа. Это обусловлено, по-видимому, кажущейся возможностью решения экологических проблем, связанных с выделением CO_2 при сжигании ископаемых топлив. Увеличению выхода синтез-газа способствуют повышение температуры, времени реакции, отношения вода / биомасса и использование катализаторов [1,2]. С точки зрения воздействия на окружающую среду в докладе рассматриваются области практического применения масляной фракции и карбонизованного остатка, формирующихся наряду с синтез-газом. Отмечается тот факт, что вопрос о дальнейшем использовании водной фазы после СКВ газификации отходов биомассы почти не обсуждается в литературе. Однако, если следовать данным [3-5], состав водорастворимых продуктов включает целый спектр токсичных веществ, таких как фенолы, азотсодержащие ароматические соединения и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ).

Исходя из механизмов образования и трансформации фенолов, азотсодержащих ароматических соединений и ПАУ в гидротермальных условиях, сравнения их содержания в водной фазе с величинами максимально допустимых концентраций химических веществ в сточных водах [6], кинетики и механизмов окисления токсичных

веществ в СКВ/O₂ флюиде, высоких тепловых затрат на осуществление СКВ газификации отходов биомассы, конструкционных и технических особенностей реакторов, функционирующих при повышенных температурах и давлениях, сделан вывод о том, что их переработка посредством сверхкритического водного окисления может оказаться более экологически чистой и ресурсосберегающей по сравнению с газификацией. Во-первых, при приемлемой температуре (< 650°C) удается достичь почти полного удаления токсичных соединений из водной фазы [7]. Во-вторых, часть затрат энергии, необходимой для нагрева и поддержания заданной температуры, компенсируется за счет тепловыделения при окислении биомассы [8,9]. В-третьих, для поддержания заданного температурного режима можно использовать дополнительное топливо (низшие спирты или метан), окисление которого *in situ* приводит не только к снижению тепловых потерь, но и к генерации активных частиц, способствующих интенсификации процесса [10,11].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-20003 при финансовой поддержке Правительства Новосибирской области № р-10.

1. *Hu Y., Gong M., Xing X., Wang H., Zeng Y., Xu C.C.* // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020. V. 118. P. 109529.
2. *Gutierrez Ortiz F.J.* // *Energy Conv. Manag.* X. 2022. V. 14. P. 100164.
3. *Cao W., Cao C., Guo L., Jin H., Dargusch M., Bernhardt D., Yao X.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. V. 41. P. 22722.
4. *Babaei K., Bozorg A., Tavasoli A.* // *J. Analyt. Appl. Pyrolysis.* 2021. V. 159. P. 105318.
5. *Liu S., Cao W., Wang Y., Wei W., Li L., Jin L., Guo L.* // *Waste Manag.* 2022. V. 153. P. 240.
6. Постановление Правительства РФ от 29.07.2013 N 644 (ред. от 30.11.2021), <https://docs.cntd.ru/document/499036854>.
7. *Zhang S., Zhang Z., Zhao R., Gu J., Liu J., Ormeci B., Zhang J.* // *Chem. Eng. Commun.* 2017. V. 204. P. 265.
8. *Fedyayeva O.N., Artamonov D.O., Vostrikov A.A.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2022. V. 191. P. 105767.
9. *Федяева О.Н., Востриков А.А.* // *СКФ-ТП.* 2022. Т. 17, №2. С. 3.
10. *Zhang J., Wang S., Ren M., Lu J., Chen S., Zhang H.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. P. 1480.
11. *Fedyayeva O.N., Vostrikov A.A.* // *J. Eng. Thermophys.* 2022. V. 31. P. 11.

SUPERCRITICAL WATER GASIFICATION AND OXIDATION OF BIOMASS WASTES:
ENVIRONMENTAL AND RESOURCE-SAVING ASPECTS

Fedyeva O.N.

Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS

fedyeva@itp.nsc.ru

Recycling of biomass wastes (municipal sewage sludge, wood and agricultural wastes, as well as wastes from agro-industrial complex, animal husbandry, and poultry farming) is of great interest because of the possibility of resource recovering and reducing simultaneously the environmental burden. The continuous increase in the amount of such wastes allows considering them both as renewable fuels and raw materials for the syngas production. Since biomass wastes contain water (the water content varies from 50 to 90%), and conventional methods of thermal processing require their preliminary drying, accompanied by the emission of toxic substances into the atmosphere, the supercritical water (SCW: $T > 374^{\circ}\text{C}$, $P > 22.1$ MPa) conversion of these wastes, carried out using closed reaction systems, is considered to be one of the promising methods of processing such wastes.

From the literature data analysis, it follows that the main focus of researchers is directed on the SCW gasification of biomass waste aimed at obtaining syngas. Apparently, this is due to the seeming possibility of solving environmental problems associated with the release of CO_2 when combusting fossil fuels. An increase in the syngas yield is facilitated by an increase in temperature, reaction time, water/biomass ratio, and the use of catalysts [1,2]. In terms of environmental impact, the present report examines the areas of practical application of the oil fraction and carbonized residue formed along with syngas. It is noted that the literature lacks the articles discussing further use of the aqueous phase after the SCW gasification of biomass waste. However, if following the data [3-5], the composition of water-soluble products includes a broad range of toxic substances, such as phenols, nitrogen-containing aromatic substances, and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH).

Based on the phenols, nitrogen-containing aromatic substances, and PAHs formation and transformation mechanisms under hydrothermal conditions, comparing their content in the aqueous phase with the maximum allowable concentrations of chemicals in wastewater [6], considering kinetics and oxidation mechanisms of toxic substances in SCW/ O_2 fluid, and taking into account high thermal inputs for conducting SCW gasification of biomass wastes, structural and technical features of reactors operating at elevated temperatures and pressures, it is concluded that the supercritical water oxidation of biomass waste may be more environmentally

friendly and energy-saving compared to the gasification process. Firstly, it is possible to achieve almost complete removal of toxic organic compounds from water phase at an acceptable temperature ($< 650^{\circ}\text{C}$) [7]. Secondly, part of the energy input, required for heating and maintaining the set temperature is compensated by heat release during the biomass oxidation [8,9]. Thirdly, to maintain a set temperature regime, additional fuel (e.g., lower alcohols or methane) can be used, whose *in situ* oxidation leads not only to a reduction in heat losses, but also to the generation of active species that contribute to the process enhancement [10,11].

The study was supported by the Russian Science Foundation (Grant No. 22-19-20003) and the Government of the Novosibirsk Region (Grant No. R-10).

1. Hu Y., Gong M., Xing X., Wang H., Zeng Y., Xu C.C. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020. V. 118. P. 109529.
2. Gutierrez Ortiz F.J. // *Energy Conv. Manag.* X. 2022. V. 14. P. 100164.
3. Cao W., Cao C., Guo L., Jin H., Dargusch M., Bernhardt D., Yao X. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. V. 41. P. 22722.
4. Babaei K., Bozorg A., Tavasoli A. // *J. Analyt. Appl. Pyrolysis.* 2021. V. 159. P. 105318.
5. Liu S., Cao W., Wang Y., Wei W., Li L., Jin L., Guo L. // *Waste Manag.* 2022. V. 153. P. 240.
6. Resolution of the Russian Federation Government of 29.07.2013 No. 644 (ed. of 30.11.2021), <https://docs.cntd.ru/document/499036854>.
7. Zhang S., Zhang Z., Zhao R., Gu J., Liu J., Ormeci B., Zhang J. // *Chem. Eng. Commun.* 2017. V. 204. P. 265.
8. Fedyaeva O.N., Artamonov D.O., Vostrikov A.A. // *J. Supercrit. Fluids.* 2022. V. 191. P. 105767.
9. Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A. // *Russ. J. Phys. Chem. B* 2022. V. 16. P. 1371.
10. Zhang J., Wang S., Ren M., Lu J., Chen S., Zhang H. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. P. 1480.
11. Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A. // *J. Eng. Thermophys.* 2022. V. 31. P. 11.

ГАЗИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ УЛЬТРАПЕРЕГРЕТОЙ
СМЕСЬЮ ВОДЯНОГО ПАРА И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

С.М. Фролов

ФИЦ ХФ РАН

Предложена новая технология аллотермической газификации органических отходов ультраперегретой смесью (УПС) водяного пара и диоксида углерода — газифицирующим агентом с температурой выше 2000°C, полученным с помощью импульсной или непрерывной детонации топливно-кислородных смесей, разбавленных низкотемпературным водяным паром и/или диоксидом углерода.

Вследствие мощного термомеханического воздействия на органическое сырье, вызванного сильными ударными волнами и сверхзвуковыми струями УПС, новая технология не требует предварительной подготовки сырья (измельчения, сушки и др.). Способность УПС газифицировать жидкие и твердые органические отходы, не оказывая негативного воздействия на окружающую среду, хорошо известна. При температурах выше ~1500°C смолы и полукоксы, образующиеся на начальных стадиях процесса газификации, полностью превращаются в синтез-газ, в идеале состоящий только из водорода и монооксида углерода в соотношении, зависящем от исходного сырья, тогда как конденсированные твердые и жидкие остатки состоят из безопасных простых оксидов и водных растворов простых бескислородных кислот, таких как HCl, HF, H₂S, и аммиака. Получаемый синтез-газ можно использовать для экологически чистого производства тепла, электричества и химикатов (метанол, водород, аммиак, моторные топлива и др.), минеральные остатки — в качестве добавок в строительные материалы, а кислоты разделять, концентрировать и поставлять на рынок.

Таким образом, газификация органических отходов с помощью УПС потенциально позволяет полностью преобразовать их в полезные продукты без каких-либо вредных выбросов в атмосферу, в грунт и в водоемы.

В докладе будут представлены физико-химические основы технологии, а также приведены примеры ее реализации при конверсии природного газа и газификации жидких (отработанное машинное масло) и твердых (древесные опилки, кофейный жмых, лузга семян подсолнечника, пластики, лигнин, печатные платы и др.).

Стремительный рост объёма накапливаемых экспериментальных данных, сложность соотнесения явлений на молекулярном и наноразмерном уровнях и необходимость качественно нового скачка в разработке новых химических технологий обуславливают активное внедрение алгоритмов искусственного интеллекта в химические исследования. На примере конкретных химических задач, в настоящем докладе рассматриваются актуальные тенденции в развитии практических приложений алгоритмов искусственного интеллекта для создания высокоактивных катализаторов [1,2], анализа спектральных данных [3] и понимания механизмов формирования и функционирования микро- и наноразмерных систем [4,5].

Благодарность. Исследование выполнено при поддержке гранта РФФ 22-13-00247.

Литература

- [1] Galushko A.S., Boiko D.A., Pentsak E.O., Eremin D.B., Ananikov V. P. "Time-Resolved Formation and Operation Maps of Pd Catalysts Suggest a Key Role of Single Atom Centers in Cross-Coupling", *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, asap. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c00645>
- [2] Eremin D.B., Galushko A.S., Boiko D.A., Pentsak E.O., Chistyakov I.V., Ananikov V. P., "Toward Totally Defined Nanocatalysis: Deep Learning Reveals the Extraordinary Activity of Single Pd/C Particles", *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 13, 6071–6079. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c01283>
- [3] Boiko D.A., Kozlov K.S., Burykina Yu.V., Ilyushenkova V.V., Ananikov V.P. "Fully Automated Unconstrained Analysis of High-Resolution Mass Spectrometry Data with Machine Learning", *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 32, 14590-14606. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c03631>
- [4] Boiko D.A., Pentsak E.O., Cherepanova V.A., Gordeev E. G., Ananikov V.P. "Deep neural network analysis of nanoparticle ordering to identify defects in layered carbon materials", *Chem. Sci.*, **2021**, 12, 7428-7441. <https://doi.org/10.1039/D0SC05696K>
- [5] Kashin A.S., Boiko D.A., Ananikov V. P. "Neural Network Analysis of Electron Microscopy Video Data Reveals the Temperature-Driven Microphase Dynamics in the Ions/Water System", *Small*, **2021**, 2007726. <https://doi.org/10.1002/sml.202007726>

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СКФТ В ПЕРЕРАБОТКЕ
РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ. БИОРЕФАЙНИНГ В ХИМИКО-ЛЕСНОМ КОМПЛЕКСЕ

Боголицын К.Г. ^{а,б}

^аСеверный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,

Архангельск

^бФедеральный исследовательский центр комплексного исследования Арктики (ФИЦКИА)

УрО РАН, Архангельск

k.bogolitsin@narfu.ru

Задачей Российской «Лесной технологической платформы» как части Платформы «БиоТех 2030» является создание и реализация инновационной модели развития лесного комплекса России, ее научное и кадровое обеспечение. Один из ее приоритетов - биорефайнинг древесины - производство наукоемкой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе комплексной глубокой переработки лесных ресурсов непосредственно в регионе произрастания. Задачей механической и химической переработки древесины является максимально полное использование древесной биомассы. Древесной биомассой называют скопление органических веществ, образовавшихся в ходе жизнедеятельности древесного растения. Другими словами, это все вещества из которых состоит дерево. Благодаря природной возобновляемости, высокой ассимиляции в природу, продукты глубокой переработки древесины идеально пригодны для многократного использования в рамках циркуляционной экономики. Допетровскую Русь вполне можно назвать страной продвинутого биорефайнинга. Ввиду того что Московия была лишена выхода к прибалтийским портам и находилась на значительном расстоянии от рынков сбыта (Германия, Голландия, Англия), поставлять на рынок необработанную древесину было экономически невыгодно. Лесохимия – первая отрасль промышленной революции, которая получила масштабное развитие на Руси.

Биорефайнинг древесины предусматривает получение широкого спектра продуктов, обладающих различными потребительскими свойствами:

- бумажно-целлюлозные композиты (товарная целлюлоза, бумага и картон);
- волокна и нити;
- пленки и пластмассы на основе целлюлозы;
- пищевые волокна и микрокристаллическая целлюлоза;
- биотопливо, в том числе, пеллеты (топливные гранулы) и микроводоросли, с помощью которых можно получать бионефть;
- мономеры и полимеры;

- лекарственные препараты и биологические добавки;
- косметические средства и парфюмерные компоненты;
- волокна из осажденного лигнина.

При этом разработка современных технологий комплексной переработки растительного сырья основывается на фундаментальных данных по компонентному составу, структуре и свойствам как основных компонентов растительных объектов, так и биоматрицы в целом. Применение фундаментальных положений физикохимии полимеров позволяет рассматривать процессы биосинтеза основных компонентов растительной лигноуглеводной матрицы и формирование структуры растительной ткани с позиций термодинамического состояния и совместимости биополимеров (лигнин-гемицеллюлозы-целлюлоза), описываемых конкретными значениями термодинамических параметров и характеризующих степень её устойчивости.

Разработанная физикохимическая модель структурной организации растительной матрицы [1,2] устанавливает взаимосвязь функциональной природы, физико-химических и макромолекулярных свойств биополимеров на различных иерархических уровнях их образования с энергетическими факторами самоорганизации и межмолекулярного взаимодействия.

Так, общим фактором, объединяющим природные растительные объекты на макроуровне организации, является рассмотрение их с позиций капиллярно-пористых углеродных матриц – биоконпозитов. С химической точки зрения структура высших растений (древесное вещество) представляет собой гетерогенную, ограниченно термодинамически совместимую лигноуглеводную матрицу, состоящую из макромолекул гемицеллюлоз нано-и микрофибрилл целлюлозы (2-60 нм), нанокластеров лигнина фрактального типа (14-70 нм) и образующих взаимопроникающие сетки лигнина и гемицеллюлоз. Таким образом, с позиций физикохимии полимеров растительная лигноуглеводная матрица является квазиравновесной, термодинамически ограниченно упорядоченной системой биополимеров-нанобиоконпозита. Термодинамически несовместимые целлюлозы и лигнин образуют микрогетерогенные области, окруженные гелем гемицеллюлоз. Гемицеллюлозы при этом играют роль совместителей за счет образования переходного слоя на поверхности элементарных фибрилл целлюлозы и наличия ограниченной термодинамической совместимости с лигнином. Дополнительную прочность композиции придают механические зацепления сегментов макромолекул лигнина и гемицеллюлоз (лигноуглеводный комплекс) как между собой, так и с целлюлозой. Основная часть лигнинной составляющей в виде твердого раствора гемицеллюлоз в лигнине (макромолекулярные глобулы) сосредоточена в межклеточном

пространстве и является наиболее лабильной частью при внешних взаимодействиях на древесное вещество.

Следовательно, повышение термодинамической неравновесности в древесной матрице, связанное с использованием активационного направленного химического (селективные растворители, катализаторы редокс-превращений, окислители, ферменты и т.д.) и физического (сверхкритическое флюидное состояние, флеш-фотолиз и т.д.) воздействий на структуру и свойства биополимеров открывает новые возможности как в исследовании тонкой структуры биокomпозитов, процессов биосинтеза биополимеров, так и создания принципиально новых технологий их комплексной переработки.

В докладе на основе анализа современных данных по биосинтезу, свойствам, структуре основных компонентов и их самоорганизации в растительной матрице, общих характеристик растительных объектов (древесных и недревесных) как нанобиокomпозитов дана оценка перспективных направлений применения СКФТ в технологических схемах комплексной переработки растительного сырья [3-10], современные направления исследований научных центров РАН и вузов в области создания полифункциональных материалов на основе природных биополимеров.

Настоящая работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FSRU-2023-004; государственного задания ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН ФНИ 2022-2024 г. (тема № 122011700252-1).

Список литературы

1. Боголицын, К.Г. Физическая химия лигнина / К.Г. Боголицын, В. В. Лунин и др., под ред. К.Г. Боголицына, В.В. Лунина. – М.: Академкнига, 2010. - 492 с.
2. Bogolitsyn, K.G., Gusakova, M.A., Krasikova, A.A. Molecular self-organization of wood lignin–carbohydrate matrix. *Planta* 254, 30 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00425-021-03675-4>.
3. Боголицын К.Г. Современные тенденции в химии и химической технологии растительного сырья // Российский химический журнал– 2004, т. XLVIII, №6, с.105 – 123.
4. Боголицын К.Г. Перспективы применения сверхкритических флюидных технологий в химии растительного сырья. Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2007, т.2, №1, с.16-27.
5. Боголицын К.Г., Красикова А.А., Гусакова М.А. Сверхкритические флюидные технологии в химии древесины и ее компонентов // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2014, т. 9, № 3, с.83–95; 2015, т. 10, №1, с.61-69; 2016, т.11, №2,с.53-62.

6. Bogolitsyn K. Modern supercritical fluid technologies for the processing of plant biocomposites: theory and practice // Pure and Applied Chemistry. 2018. Vol. 90, Is. 11, P. 1679–1683.
7. Арктическое материаловедение: состояние и развитие. Раздел 8.19. Технологии локальной переработки растительного арктического сырья. (К.Г. Боголицын) Под ред. В.М. Бузника, Е.Н. Каблова, С.М. Алдошина, М.: Издательский центр РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2021. 414 с. ISBN 978-5-91961-414-2. 300 экз.
8. К.Г. Боголицын, А.Э. Паршина, Н.В. Шкаева, Л.А. Алешина, А.И. Прусский, О.В. Сидорова, Н.И. Богданович, М.А. Архилин. Влияние вида сушки на структурно-поверхностные характеристики целлюлозы бурых водорослей // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2021. – Т. 16, № 2. – С. 110-130.
<https://doi.org/10.34984/SCFTP.2021.16.2.013>.
9. Пат. 2741634 Российская Федерация. Способ получения биологически активного полифенольного комплекса из арктических бурых водорослей / Боголицын К.Г., Паршина А.Э., Дружинина А.С., Овчинников Д.В. заявл. 24.07.2020; опубл. 28.01.2021, Бюл. № 4.
10. Ивахнов А.Д., Скребец Т.Э., Боголицын К.Г. Сверхкритическая флюидная экстракция хлорофиллов и каротиноидов водорослей Белого моря // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2016. – Т. 11, № 1. – С. 53-58

PL-9

STATUS AND PROSPECTS OF SCFT APPLICATION IN PROCESSING OF PLANT RAW MATERIALS. BIOREFINING IN THE CHEMICAL-FORESTRY COMPLEX

Bogolitsyn K.G.^{a,b}

^a *Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk*

^b *Institute of ecological problems of the North FCIAR RAS, Arkhangelsk*

k.bogolitsin@narfu.ru

The aim of the Russian Forest Technology Platform as part of the "BioTech2030" platform is to create and implement an innovative model for the development of the Russian forest complex, its scientific and personnel support. Wood biorefining including the production of science-intensive products with high added value as the result of the complex deep processing of forest resources directly in the growing region is one of its priorities. The aim of mechanical and chemical processing of wood is the complete use of the biomass. Wood biomass is the complex of organic substances formed during the lifetime of the trees. In other words, these are all the compounds that make up a tree. Due to their renewability, high assimilation into nature, wood products have the great prospects for reuse within the circular economy. Pre-Petrine Rus' could be considered as a country of advanced biorefining. Moscovia had no access to the Baltic ports and was considerably distanced from the markets (Germany, the Netherlands and England). It made economically unprofitable to supply raw wood to the market. Wood chemistry is the first branch of the industrial revolution, which has received large-scale development in Rus'.

Wood biorefining involves obtaining a wide range of products with different consumer properties:

- paper-cellulose composites (market pulp, paper and cardboard);
- fibers and threads;
- films and plastics based on cellulose;
- dietary fibre and microcrystalline cellulose;
- biofuels, including pellets (fuel pellets) and microalgae, which can be used to produce bio-oil;
- monomers and polymers;
- medicines and biological additives;
- cosmetics and perfume components;
- fibers from precipitated lignin.

At the same time, the development of modern technologies for the complex processing of plant raw materials is based on the fundamental data on the composition, structure and properties of the main constituents and the biomatrix. The fundamental laws of the physicochemistry of

polymers could be applied to the biosynthesis of the plant lignocarbhydrate matrix and the formation of the plant tissue structure. This application is based on the thermodynamic state and compatibility of biopolymers (lignin-hemicellulose-cellulose), which are described by specific thermodynamic parameters characterising the degree of its stability.

The developed physicochemical model of the structural organization of the plant matrix [1,2] establishes the relationship between the functional nature, physicochemical and macromolecular properties of biopolymers at various hierarchical levels of their formation with the self-organization and intermolecular interaction energy factors.

The common feature that unites all the plants at the macrolevel of organization is their consideration as the capillary-porous carbon matrices (biocomposites). Chemically, the structure of higher plants (wood) is a heterogeneous, lignocarbhydrate matrix with the limited thermodynamic compatibility of its main components. It consists of hemicellulose, nano- and microfibrils of cellulose (2-60 nm), and fractal-type lignin nanoclusters (14-70 nm) forming interpenetrating networks of lignin and hemicellulose. Thus, from the standpoint of the physicochemistry of polymers, the plant lignocarbhydrate matrix is a quasi-equilibrium, thermodynamically limitedly ordered system of biopolymers-nanobiocomposites. Cellulose and lignin are thermodynamically incompatible. Therefore, they form microheterogeneous areas surrounded by hemicellulose gel. In this case, hemicelluloses act as compatibilizers due to the formation of a transition layer on the surface of cellulose fibrils and limited thermodynamic compatibility with lignin. Additional strength to the matrix is provided by mechanical engagement of lignin and hemicellulose segments both with each other and with cellulose. Most of the lignin in the form of a solid solution of hemicelluloses in lignin (macromolecular globules) is placed in the intercellular space. It is the most labile part under external influences on the wood.

An increase in thermodynamic non-equilibrium in the wood matrix is due to the directed chemical (selective solvents, redox catalysts, oxidizing agents, enzymes, etc.) and physical (supercritical fluid state, flash photolysis, etc.) activation effects on the structure and properties of biopolymers. This approach opens new opportunities for the study of the fine structure of biocomposites, biosynthesis of biopolymers, and the creation of fundamentally new technologies for their complex processing.

The evaluation of perspective applications of SCFT in the complex processing of plant raw materials [3-10] is based on the analysis of modern data on biosynthesis, properties, structure of the main components of the plant matrix and their self-organisation, general characteristics of wood and non-wood plant objects as nanobiocomposites. The report contains

the review of the research areas of RAS scientific centres and universities working in the field of creating polyfunctional materials based on natural biopolymers.

This research work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (the State task project No. FSRU-2023-004); state assignment FECIAR UrB RAS 2022-2024 (project No. 122011700252-1).

References

1. Bogolitsyn KG, 2010, Physical chemistry of lignin; ed. Bogolitsyn K.G., Lunin V.V., Moscow, Academkniga, 492 p. (in Russian)
2. Bogolitsyn KG, Gusakova MA, Krasikova AA, 2021, Molecular self-organization of wood lignin–carbohydrate matrix; *Planta* 254, 30. <https://doi.org/10.1007/s00425-021-03675-4>.
3. Bogolitsyn KG, 2004, Modern tendencies in chemistry and chemical technology of plant raw materials; *Russian Journal of General Chemistry*, 48, 6, 105-123 pp. (in Russian)
4. Bogolitsyn KG, 2007, Prospects in applying supercritical fluid technologies to the chemistry of raw plant materials; *Supercritical Fluids: Theory and Practice*, 2, 1, 16-27 pp. (in Russian)
5. Bogolitsyn KG, Krasikova AA, Gusakova MA, 2014, Supercritical fluid technologies in chemistry of wood and its components; *Supercritical Fluids: Theory and Practice*, 9, 3, 53-62 pp. (in Russian)
6. Bogolitsyn K, 2018, Modern supercritical fluid technologies for the processing of plant biocomposites: theory and practice; *Pure and Applied Chemistry*, 90, 11, 1679–1683 pp.
7. Bogolitsyn KG, 2021, Technologies for local processing of Arctic plant raw materials; in *Materials science in Arctic: state and development*, ed. Buznik VM, Kablov EN, Aldoshin SM, Moscow, Gubkin University Press, 414 p.
8. Bogolitsyn KG, Parshina AE, Shkaeva NV, Aleshina LA, Prussky AI, Sidorova OV, Bogdanovich NI, Arkhilin MA, 2021, Drying method effect on structural and surface properties of brown algae cellulose; *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 15, 8, 1329–1341 pp. <https://doi.org/10.1134/S1990793121080194>.
9. Patent No 2741634 Russian Federation, 2021, Method for obtaining a biologically active polyphenol complex from Arctic brown algae; Bogolitsyn KG, Parshina AE, Druzhinina AS, Ovchinnikov DV.
10. Ivahnov AD, Skrebets TE, Bogolitsyn KG, 2016, Supercritical fluid extraction of chlorophylls and carotenoids from White sea algae; *Supercritical Fluids: Theory and Practice*, 11, 1, 53-58 pp. (in Russian)

КЛ-1

ПЕРЕРАБОТКА ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОМАССЫ И ЛИГНИНОВ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СПИРТАХ

Таран О.П.^{1,2,3}

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск*

²*Сибирский Федеральный университет, Красноярск*

³*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

taran.op@icct.krasn.ru

Наиболее распространенным и перспективным с точки зрения промышленной переработки углеродсодержащим сырьем растительного происхождения является лигноцеллюлозная биомасса, к которой относятся: отходы древесины, твердые отходы растениеводства (початки кукурузы, шелуха подсолнечника, рисовая шелуха и т.п.), а также перспективные для производства биотоплива высокопродуктивные травянистые культуры (мискантус, просо, топинамбур и др.). Основные компоненты лигноцеллюлозы являются биологическими полимерами (целлюлоза (40-50%), гемицеллюлозы (16-33%) и ароматический полимер — лигнин (15-30%)), связанными между собой в сложную жесткую матрицу, поэтому для селективного превращения биомассы в продукты с высокой добавочной стоимостью требуется термическая и сольволитическая обработка.

Традиционные технологии переработки древесины, реализованные на предприятиях ЦБК и в гидролизной промышленности, направлены на выделение и использование полисахаридов, а лигнин, выделяющийся в процессе сульфатной, сульфитной или сернокислотной варки, остается в качестве экологически опасного отхода, поскольку взаимодействует с серой, конденсируется и становится устойчивым для переработки.

Для перевода химической промышленности на возобновляемое сырьё необходимы технологии комплексной переработки всех компонентов лигноцеллюлозной биомассы. Наиболее перспективные интегрированные процессы каталитической переработки биомассы включают, в качестве ключевой стадии, ее фракционирование на целлюлозу, сахара и лигнин, дальнейшей конверсией которых получают разнообразные химические продукты и жидкие биотоплива. Одним из мягких методов выделения лигнина является экстракция (органосольвентная варка) лигноцеллюлозных материалов легкокипящими органическими растворителями, обычно субкритическими спиртами. Получаемые таким методом органосольвентные лигнины, не содержат серу и имеют более высокую реакционную способность, по сравнению с традиционными техническими лигнинами,

поэтому могут быть конвертированы в ароматические мономеры с использованием каталитических процессов.

Однако в ходе выделения органосольвентного лигнина также происходят процессы вторичной полимеризации (реполимеризации), приводящие к увеличению его молекулярной массы, снижению реакционной способности, а выходы лигнина, не превышают 80%. По этим причинам снижаются выходы ценных продуктов из лигнинов и общая экономическая эффективность переработки биомассы. В силу перечисленных обстоятельств, интенсифицируются исследования, направленные на разработку одностадийных методов и каталитической деполимеризации лигнина, исключающих стадию его выделения из раствора [1].

Каталитическое восстановительное фракционирование, в соответствии с новой концепцией — «lignin first», является перспективным направлением в переработке растительной биомассы. Этот подход позволяет объединить фракционирование лигноцеллюлозной биомассы, каталитическую деполимеризацию лигнина и стабилизацию низкомолекулярных продуктов. Процесс деполимеризации лигнина осуществляется в присутствии металлических катализаторов, закрепленных на устойчивых носителях в среде водорода или восстанавливающего агента. Наиболее распространенными растворителями являются суб- и сверхкритические спирты (метанол, этанол, пропанол, бутанол) и их смеси с водой. В процессе органосольвентной варки и каталитического фракционирования спирты выступают не только в роли растворителей, но и как реагенты. Они алкилируют и восстанавливают промежуточные продукты дефрагментации лигнина, что приводит к снижению выходов продуктов реакций реполимеризации. Последнее время, достигнуты существенные успехи в этом направлении. В некоторых работах, для процессов восстановительного каталитического фракционирования древесной биомассы достигаются выходы ароматических мономерных фенолов (пропилгваякола, пропенилгваякола, пропилсирингола, пропенилсирингола и т.п.) выше 50 % от содержания нативного лигнина в сырье [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов: государственного задания ИХХТ СО РАН (№FWES-2021-0012) и РНФ (№21-73-20269).

1. Taran O.P., Gromov N.V., Parmon V.N. CHAPTER 2 Catalytic Processes and Catalyst Development in Biorefining // Sustainable Catalysis for Biorefineries / eds. Frusteri F., Aranda D., Bonura G. The Royal Society of Chemistry, 2018. P. 25-64.
2. Miroshnikova A.V., Kazachenko A.S., Kuznetsov B.N., Taran O.P. Reductive Catalytic Fractionation of Lignocellulosic Biomass: A New Promising Method for Its Complex Processing // Catalysis in Industry. 2022. V. 14. P. 231-250.

**PROCESSING OF LIGNOCELLULOSE BIOMASS AND LIGNINS IN SUB- AND
SUPERCRITICAL ALCOHOLS****Taran O.P.**^{1,2,3}¹*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRS SB RAS, Krasnoyarsk*²*Сибирский Федеральный университет, Krasnoyarsk, Russia*³*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia*taran.op@icct.krasn.ru

Lignocellulosic biomass, which includes: wood waste, solid crop waste (corn cobs, sunflower husks, rice husks, etc.), as well as highly productive energy crops (miscanthus, millet, topinambur, etc.) is the most common carbon-containing raw materials of plant origin promising for industrial processing. The main components of lignocellulose are biological polymers (cellulose (40-50%), hemicelluloses (16-33%) and aromatic polymer - lignin (15-30%)) interconnected into a complex rigid matrix. Therefore, thermal and solvolytic treatment is required for the selective conversion of biomass into valuable product.

Traditional wood processing technologies implemented at pulp and paper and hydrolysis industry are aimed at the isolation and use of polysaccharides. Highly condensed and sulfur-containing lignins released during sulfate, sulfite or sulfuric acid pulping remain environmentally hazardous waste, since their further processing is hindered.

Hence, the development of new technologies to ensure processing of all main components of lignocellulosic biomass into various chemical products and liquid biofuels is an urgent topic for transferring the chemical industry to renewable raw materials. The most promising integrated processes for the catalytic processing of biomass include its fractionation into cellulose, sugars and lignin as a key step. Further conversion of these products allows a variety of chemical products and liquid biofuels. Among such processes is organosolv delignification of wood (organosolv pulping) using low-boiling organic solvents such as subcritical alcohols. A lower degree of condensation of organosolv lignins than technical lignins and the absence of sulfur facilitates their catalytic processing into required phenolic and aromatic substances.

However, when organosolv lignins are isolated, the undesirable polymerization processes can occur to decrease their yield (< 80 wt/%) and reactivity. For these reasons, the yields of valuable products from lignins and the overall economic efficiency of biomass processing are reduced. These circumstances make it urgent to develop methods of one-pot lignin depolymerization, which eliminate the additional stage of its isolation from reaction solution [1].

Catalytic reductive fractionation, in accordance with the new concept - "lignin first", is a promising direction in the processing of plant biomass. This approach makes it possible to combine fractionation of lignocellulosic biomass, catalytic depolymerization of lignin, and stabilization of low molecular weight products. The processes of lignin depolymerization are achieved over metallic catalysts on stable supports in the presence of hydrogen or a reductive hydrogen donor agent. The most common solvents are sub- and supercritical alcohols (methanol, ethanol, propanol, butanol) and their mixtures with water. In the process of organo-solvent pulping and catalytic fractionation, alcohols act not only as solvents, but also as reagents. They alkylate and reduce the intermediate products of lignin defragmentation, which leads to a decrease in the yields of repolymerization products. Significant progress has been achieved in this direction recently. In particular, a number of studies have reported for the processes of reductive catalytic fractionation of woody biomass the yield of aromatic monomeric phenols (propyl guaiacol, propenyl guaiacol, propyl syringol, propenyl syringol, etc.) above 50% of the content of native lignin in the raw material [2].

This study was supported by the projects: budget project (No. FWES-2021-0012) for Institute of Chemistry and Chemical Technology, SB RAS and Russian Science Foundation (No. 21-73-20269).

1. Taran O.P., Gromov N.V., Parmon V.N. CHAPTER 2 Catalytic Processes and Catalyst Development in Biorefining // Sustainable Catalysis for Biorefineries / eds. Frusteri F., Aranda D., Bonura G. The Royal Society of Chemistry, 2018. P. 25-64.
2. Miroshnikova A.V., Kazachenko A.S., Kuznetsov B.N., Taran O.P. Reductive Catalytic Fractionation of Lignocellulosic Biomass: A New Promising Method for Its Complex Processing // Catal. Industry. 2022. V. 14. P. 231-250.

КЛ-2

«КВАНТОВЫЕ» ЗНАЧЕНИЯ МИНИМАЛЬНЫХ ВЕЛИЧИН КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ И ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ

В.В. Бражкин

Институт Физики Высоких Давлений РАН

brazhkin@hppi.troitsk.ru

Фундаментальные константы играют очень важную роль в физике. Например, они определяют ядерные реакции, включая образование звезд, ядерный синтез и стабильность биологических жизненно важных элементов. Это высокоэнергетические процессы, относящиеся к физике элементарных частиц и квантовой теории поля. Вместе с тем, оказывается, что фундаментальные физические константы определяют многие «обычные» свойства конденсированных сред, такие как вязкость и теплопроводность флюидов. Конечно, эти макроскопические характеристики могут варьироваться для разных веществ при изменении внешних параметров на много порядков величины. Однако экстремальные значения этих характеристик для всех веществ определяются всего несколькими физическими константами. Кинематическая вязкость имеет точку глобального минимума на всей фазовой P, T -диаграмме, это же верно и для теплопроводности веществ (за исключением критической точки). При этом минимальные значения этих величин определяются лишь постоянной Планка \hbar и массами электрона m и атома/молекулы M . В определенной степени, данные результаты почти тривиальны, поскольку именно эти фундаментальные константы определяют само межчастичное взаимодействие в конденсированных средах. Тем не менее, возможность правильно оценить экстремальные значения не только статических свойств, таких как энергии связи, межчастичные расстояния и т.п., но и динамических характеристик (решеточная и электронная тепло- и температуро-проводность, кинематическая и динамическая вязкость и т.д.) не так очевидна и представляет большой интерес. Также нетривиальным является вывод о близости по величине кинематической вязкости обычных флюидов и кварк-глюонной плазмы. Обсуждается возможная связь экстремальных значений макроскопических величин с антропным принципом.

KL-2

"QUANTUM" VALUES OF THE MINIMUM VALUES OF THE KINEMATIC VISCOSITY AND
THERMAL DIFFUSIVITY OF SUPERCRITICAL FLUIDS.

V.V. Brazhkin

Institute for High Pressure Physics RAS

brazhkin@hppi.troitsk.ru

Fundamental constants play a very important role in physics. For example, they determine nuclear reactions, including star formation, nuclear fusion, and the stability of biological vital elements. These are high-energy processes related to elementary particle physics and quantum field theory. At the same time, it turns out that fundamental physical constants determine many of the "usual" properties of condensed media, such as the viscosity and thermal conductivity of fluids. Of course, these macroscopic characteristics can vary for different substances when the external parameters vary by many orders of magnitude. However, the extreme values of these characteristics for all substances are determined by just a few physical constants. The kinematic viscosity has a global minimum point on the entire P,T phase diagram, the same is true for the thermal diffusivity of substances (with the exception of the critical point). At the same time, the minimum values of these quantities are determined only by the Planck constant h and the masses of the electron m and the atom/molecule M . To a certain extent, these results are almost trivial, since it is these fundamental constants that determine the interparticle interaction itself in condensed media. Nevertheless, the ability to correctly estimate the extreme values of not only static properties, such as binding energies, interparticle distances, etc., but also dynamic characteristics (lattice and electronic thermal and thermal conductivity, kinematic and dynamic viscosity, etc.) is not so obvious and is of great interest. It is also nontrivial to conclude that the kinematic viscosity of ordinary fluids and quark-gluon plasma are close in magnitude. A possible connection between extreme values of macroscopic quantities and the anthropic principle is discussed.

КЛ-3

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СКФ ТЕХНОЛОГИЙ В ПЕРЕРАБОТКЕ ОТХОДОВ
РАДИОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

В.Л. Виданов, А.Ю. Шадрин, А.М. Кощев

*АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических
материалов имени академика А.А. Бочвара», г. Москва*

E-mail: VLVidanov@bochvar.ru

Стратегической целью государственной корпорации «Росатом» является замыкание ядерного топливного цикла в энергетической системы с реакторами на быстрых нейтронах. Решение данной задачи требует создания малоотходных технологий переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) с малым временем выдержки и, следовательно, с высоким тепловыделением.

В настоящее время технологии переработки ОЯТ и обращения с технологическими радиоактивными продуктами, включая высокоактивные отходы (ВАО), хорошо развиты и постоянно совершенствуются, в то время как технологии обращения с нетехнологическими отходами (дезактивация, переработка отходов аналитической лаборатории и др.) остались на уровне середины прошлого века. Одним из путей снижения затрат на обращение с нетехнологическими РАО является использование малоотходных технологий, обеспечивающих переработку и безопасное обращение с образующимися вторичными радиоактивными отходами, и малоотходных методов дезактивации. В последнее время возрос интерес к нетрадиционным безводным или маловодным технологиям, способным исключить или минимизировать образование РАО. Одним из таких методов является сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) – экстракционное извлечение в сверхкритические флюиды актинидов и других радионуклидов из различных матриц. Исследования в этом направлении проводятся в России, США, Японии, Великобритании, Франции и Корее.

В докладе рассмотрены возможности применение СФЭ для проведения дезактивации оборудования и других металлических поверхностей от высокопрокаленных оксидов и других соединений урана и плутония, а также применительно к нетехнологическим отходам, таким как резиновые перчатки, изделия из пластика и тефлона.

THE USE OF SCF TECHNOLOGIES IN THE PROCESSING OF RADIOCHEMICAL
WASTE

V.L. Vidanov, A.Yu. Shadrin, A.M. Koshcheev

*A.A. Bochvar High-Technology Scientific Research Institute for Inorganic Materials
(VNIINM)*

E-mail: VLVidanov@bochvar.ru

The strategic goal of the state corporation Rosatom is to close the nuclear fuel cycle into an energy system with fast neutron reactors. The solution of this problem requires the creation of low-waste technologies for processing spent nuclear fuel (SNF) with a short holding time and, consequently, with a high heat release.

At present, technologies for SNF reprocessing and handling of technological radioactive products, including high-level waste (HLW), are well developed and are constantly being improved, while technologies for handling non-technological waste (decontamination, processing of analytical laboratory waste, etc.) has remained at the level of the middle of the century. One of the ways to reduce the cost of handling non-technological radioactive waste is the use of low-waste technologies that ensure the processing and safe management of the resulting secondary radioactive waste, and low-waste decontamination methods. Recently, interest has increased in non-traditional anhydrous or low-water technologies that can eliminate or minimize the formation of radioactive waste. One of these methods is supercritical fluid extraction (SFE), i.e., extraction of actinides and other radionuclides into supercritical fluids from various matrices. Research in this direction is being carried out in Russia, the USA, Japan, Great Britain, France and Korea.

The report discusses the possibility of using SFE for decontamination of equipment and other metallic materials from highly calcined oxides and other compounds of uranium and plutonium, in relation to non-technological waste, such as rubber gloves, plastic and teflon products.

КЛ-4

ОПТИЧЕСКИЕ ДИФфуЗИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ДИАГНОСТИКЕ СКФ-СИНТЕЗИРУЕМЫХ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

Зимняков Д.А.^{1,2}, Алонова М.В.¹, Ушакова Е.В.¹, Волчков С.С.¹, Исаева Е.А.¹,

Исаева А.А.¹, Ушакова О.В.¹

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

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

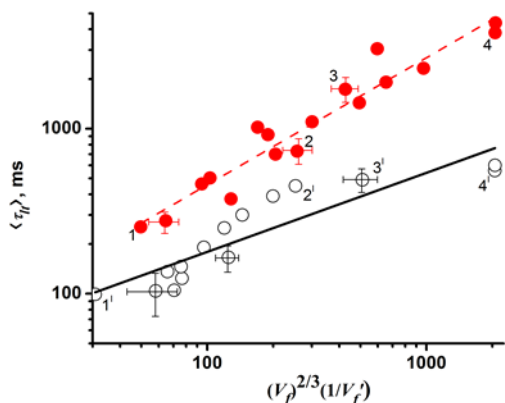
zimnykov@mail.ru

Среди различных применений высокопористых полимерных материалов следует отметить их использование в качестве основы для создания биорезорбируемых матриц для тканевой инженерии и регенеративной медицины (скаффолдов). Возможным подходом к формированию подобных высокопористых структур с требуемыми морфологическими параметрами является вспенивание исходных биосовместимых полимеров, предварительно пластифицированных в атмосфере сверхкритического флюидного агента (например, диоксида углерода). Отметим, что в данной области существует парадоксальная ситуация, обусловленная достаточно высоким уровнем развития технологий СКФ-синтеза полимерных пен при практическом отсутствии эффективных методов мониторинга структурных характеристик синтезируемых пористых матриц непосредственно в процессе вспенивания. Одним из возможных подходов к решению этой проблемы является развитие оптических диффузионных методов диагностики состояния синтезируемых полимерных пен на основе зондирования расширяющегося объема пены лазерным излучением непосредственно в рабочей зоне сверхкритического реактора.

В работе представлены результаты развития физических основ и экспериментальной верификации методов оптического диффузионного зондирования эволюционирующих полимерных пен на основе эффектов многократного динамического рассеяния зондирующего излучения в объеме пены [1, 2] и преобразования лазерного света во флуоресцентный отклик допированных флуорофором (родамином 6Ж) пен [3]. В качестве исходного полимера для СКФ синтеза высокопористых матриц применялся полилактид марки PURASORB DL 04 (Corbion Purac, Нидерланды, # 26680-10-4); пластифицирующим/вспенивающим агентом являлся диоксид углерода. Вспенивание производилось в многооконном сверхкритическом реакторе [1-3]. Зондирующее лазерное излучение с длинами волн 633 нм или 532 нм вводилось через верхнее окно реактора, а регистрация рассеянного лазерного света и флуоресцентного отклика эволюционирующей

полилактидной пены осуществлялась через боковые окна реактора с помощью быстродействующей КМОП-камеры Optronis3000x2 и спектрометра Ocean Optics QE65000.

При анализе многократного динамического рассеяния лазерного излучения с длиной волны 633 нм в объеме расширяющейся пены применен оригинальный подход на основе оценок времени жизни динамических спеклов τ_{it} в регистрируемом рассеянном излучении в зависимости от текущего объема пены V_f и скорости расширения dV_f/dt . Разработанная феноменологическая модель позволила установить степенную зависимость τ_{it} от обобщенного параметра $(V_f)^{2/3} (dV_f/dt)^{-1}$ с показателем, определяемым кинетикой образования новых зародышей пор в процессе интенсивного расширения пены (рис.).



Зависимости $\langle \tau_{it} \rangle$ от $(V_f)^{2/3} (dV_f/dt)^{-1}$ в случае медленного (“•”, 0.006 МПа/с) и быстрого (“о”, 0.03 МПа/с) сброса давления в системе «полилактид – диоксид углерода». Время после начала сброса давления: 1 – 365 с, 2 – 665 с, 3 – 975 с, 4 – 1215 с; 1’ – 215 с, 2’ – 605 с, 3’ – 635 с, 4’ – 665 с.

Анализ флуоресцентного отклика допированных родамином 6Ж синтезированных пористых матриц в зависимости от интенсивности лазерной накачки на 532 нм показал существенное влияние волноводного режима распространения флуоресценции в стенках пор на переход от спонтанной флуоресценции к стохастической лазерной генерации в синтезированных образцах. Полученные результаты представляют интерес для дальнейшего развития методов диагностики структуры СКФ-синтезируемых полимерных пен.

[1] D. Zimnyakov et al., Sensors, V. 21(20), 6701 (2021).

[2] D. Zimnyakov et al., Photonics, V. 8(12), 549 (2021).

[3] С.С. Волчков и др., Письма в ЖТФ, Т. 48(17), 41 (2022).

**OPTICAL DIFFUSION TECHNOLOGIES IN DIAGNOSTICS OF SCF-SYNTHESIZED
HIGHLY POROUS POLYMER MATRICES**

Zimnyakov D.A.^{1,2}, Alonova M.V.¹, Ushakova E.V.¹, Volchkov S.S.¹, Isaeva E.A.¹,
Isaeva A.A.¹, Ushakova O.V.¹

¹*Yury Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russian Federation*

³*Institute for Precision Mechanics and Control Problems of the Russian Academy of Sciences,
Saratov, Russian Federation*

zimnykov@mail.ru

Among the various applications of highly porous polymeric materials, their use as a basis for the creation of bioresorbable matrices (scaffolds) for tissue engineering and regenerative medicine should be noted. A possible approach to the formation of such highly porous structures with the required morphological parameters is the foaming of raw biocompatible polymers preliminarily plasticized in an atmosphere of a supercritical fluid agent (for example, carbon dioxide). Note that in this area there is a paradoxical situation due to a rather high level of development of technologies for the SCF synthesis of polymer foams in the absence of effective methods for monitoring the structural characteristics of the synthesized porous matrices directly in the foaming process. One of the possible approaches to solving this problem is the development of optical diffusion methods for diagnosing the state of synthesized polymer foams based on probing an expanding foam volume with laser radiation directly in the working zone of a supercritical reactor.

The paper presents the results of the development of physical basis and experimental verification of methods for optical diffusion probing of evolving polymer foams based on the effects of multiple dynamic scattering of probing radiation in the foam volume [1, 2] and the conversion of laser light into a fluorescent response of foams doped with a fluorophore (Rhodamine 6G) [3]. Polylactide PURASORB DL 04 (Corbion Purac, Netherlands, # 26680-10-4) was used as the raw polymer for the SCF synthesis of highly porous matrices; the plasticizing/foaming agent was carbon dioxide. Foaming was carried out in a multi-window supercritical reactor [1-3]. Probing laser radiation with wavelengths of 633 nm or 532 nm was introduced through the upper window of the reactor, and the detection of scattered laser light and the fluorescent response of the evolving polylactide foam was carried out through the side windows of the reactor using the Optronis3000x2 high-speed CMOS camera and the Ocean Optics QE65000 spectrometer.

In the analysis of multiple dynamic scattering of laser radiation with a wavelength of 633 nm in the volume of an expanding foam, an original approach was used based on estimates of the

lifetime of dynamic speckles τ_{lt} in the detected scattered radiation depending on the current volume of the foam V_f and the expansion rate dV_f/dt . The developed phenomenological model made it possible to establish a power-law dependence on a generalized parameter $(V_f)^{2/3} (dV_f/dt)^{-1}$ with an exponent determined by the kinetics of the formation of new pore nuclei in the process of intensive foam expansion (see the Figure).

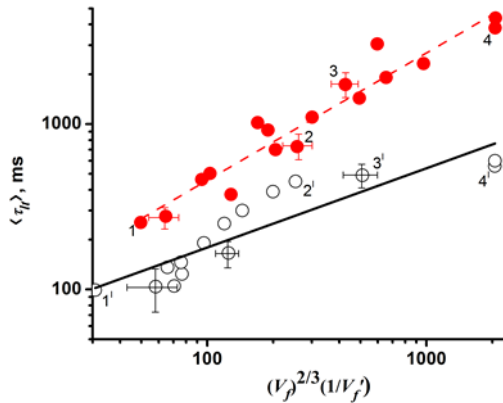


Fig. The dependencies of $\langle \tau_{lt} \rangle$ on $(V_f)^{2/3} (dV_f/dt)^{-1}$ in the cases of “slow” (“•”, 0.006 MPa/s) and “rapid” (“o”, 0.03 MPa/s) depressurization of the system «polylactide – carbon dioxide». Time lapse after the depressurization start: 1 – 365 s, 2 – 665 s, 3 – 975 s, 4 – 1215 s; 1’ – 215 s, 2’ – 605 s, 3’ – 635 s, 4’ – 665 s.

An analysis of the fluorescent response of the synthesized porous matrices doped with Rhodamine 6G as a function of the intensity of laser pumping at 532 nm showed a significant effect of the waveguide mode of fluorescence propagation in the pore walls on the transition from spontaneous fluorescence to random lasing in the synthesized samples. The obtained results are of interest for the further development of methods for diagnosing the structure of SCF-synthesized polymeric foams.

- [1] D. Zimnyakov et al., Sensors, V. 21(20), 6701 (2021).
- [2] D. Zimnyakov et al., Photonics, V. 8(12), 549 (2021).
- [3] S.S. Volchkov et al. Technical Physics Letters, Issue 9, 37 (2022).

УД-1

ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ
ФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ В РАМКАХ ЗАДАЧИ УТИЛИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ
ВОДНЫХ СТОКОВ ПАО «КАЗАНЬОРГСИНТЕЗ»

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

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

aetovalmaz@mail.ru

В настоящее время на территории Российской Федерации существует огромное количество производственных предприятий различных отраслей, к числу которых относят переработку нефти, химическую промышленность, металлургию и др. В ближайшем будущем количество таких предприятий ожидается только расти. Вместе с этим будет расти и количество источников загрязнений окружающей среды, к которым, в первую очередь, относятся сточные воды промышленных предприятий. По данным Федеральной службы государственной статистики (окружающая среда и водные ресурсы) [1], на территории РФ (реки и озера) ежегодно фиксируется присутствие свыше 40 млрд. м³ сточных вод, которые, попадая в моря и океаны, приводят к их серьезному загрязнению [2]. Сточные воды промышленных предприятий составляют до 75 % от общего объема сточных вод, сливаемых в водоемы [2]. Химическая и нефтехимическая отрасли промышленности республики Татарстан включают более 20-и предприятий различных форм собственности, а совместный объем их производства составляет почти 14 % в общем объеме производства химического комплекса России [3]. Среди основных предприятий данного сектора выделяют ПАО «Казаньоргсинтез», ПАО «Нижнекамскнефтехим», АО «Танеко» и др. Экспериментальное исследование процесса утилизации водного стока ПАО «Казаньоргсинтез» проведено на установке периодического действия. В качестве окислителя в процессе окисления использован пероксид водорода. Используемая экспериментальная установка позволяет реализовывать процесс СКВО промышленных сточных вод в диапазоне давлений от 22 МПа до 60 МПа и температур от 573.15 К до 1073.15 К в периодическом режиме. Установка включает систему создания и регулирования давления и систему измерения и поддержания температуры в реакционной ячейке.

Исследование процесса окисления неразбавленного образца водного стока осуществлено в некаталитическом СКВО варианте в интервале температур

$T=673.15 \div 873.15$ К, при давлении $P=22.5$ МПа, КИК (коэффициент избытка кислорода) = 10 и длительности реакции $\tau=20 \div 30$ мин.

На рисунке 1 представлены результаты по ХПК образцов продукта реакции окисления для соответствующего диапазона температурных условий.

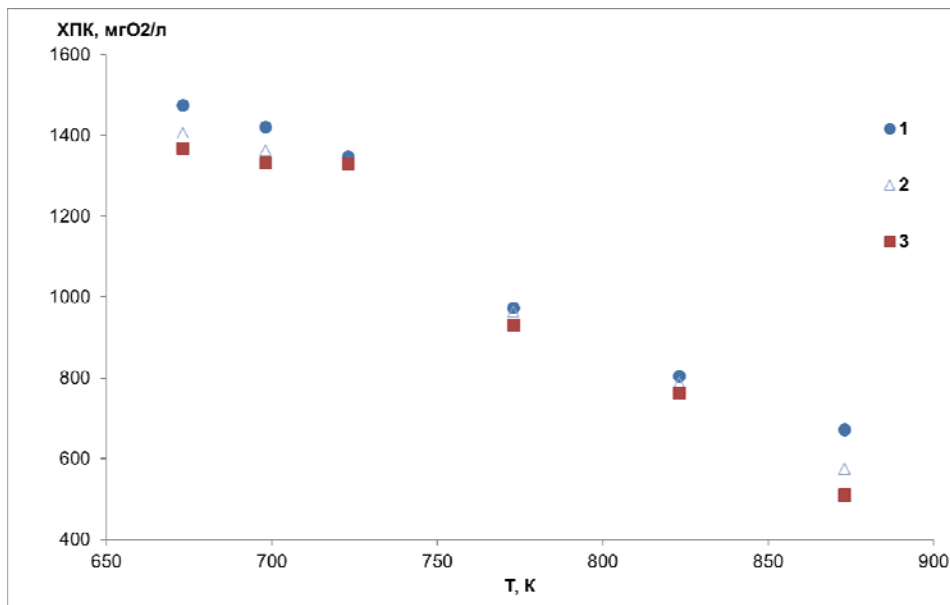


Рис. 1. ХПК образцов продукта реакции некаталитического окисления образцов стока ПАО «Казаньоргсинтез» как функция температуры при КИК=10 и соответствующей длительности процесса: 1 – 20 мин; 2 – 25 мин; 3 – 30 мин

Благодарности: Исследование осуществлено при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 22-19-00117).

Литература:

- [1] Федеральная служба государственной статистики : Окружающая среда. Водные ресурсы. [Электронный ресурс]: URL: <https://www.gks.ru/folder/11194> (дата обращения: 08.09.2022).
- [2] Статистика загрязнения воды. [Электронный ресурс]: URL: <https://vawilon.ru/statistika-zagryaznenija-vody> (дата обращения: 08.09.2022).
- [3] Состояние химической отрасли в Республике Татарстан. [Электронный ресурс]: URL: <https://lektsii.org/3-121870.html> (дата обращения: 07.09.2022).

OR-1

OXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS UNDER SUPERCRITICAL FLUID CONDITIONS WITHIN THE TASK OF UTILIZATION OF INDUSTRIAL WATER EFFECTS OF PJSC "KAZANORGSINTEZ"

Aetov A.U., Mazanov S.V., Usmanov R.A., Gumerov F.M., Zaripov Z.I.

Kazan National Research Technological University

aetovalmaz@mail.ru

Currently, there are a huge number of manufacturing enterprises in various industries on the territory of the Russian Federation, which include oil refining, the chemical industry, metallurgy, etc. In the near future, the number of such enterprises is expected to only grow. Along with this, the number of sources of environmental pollution will also grow, which, first of all, include wastewater from industrial enterprises. According to the data of the Federal State Statistics Service (environment and water resources) [1], on the territory of the Russian Federation (rivers and lakes), the presence of over 40 billion m³ of wastewater is recorded annually, which, getting into the seas and oceans, lead to their serious pollution [2]. Wastewater from industrial enterprises is up to 75% of the total volume of wastewater discharged into water bodies [2]. The chemical and petrochemical industries of the Republic of Tatarstan include more than 20 enterprises of various forms of ownership, and the joint volume of their production is almost 14% of the total production of the chemical complex of Russia [3]. PJSC Kazanorgsintez, PJSC Nizhnekamskneftekhim, JSC Taneko and others are distinguished among the main enterprises in this sector. An experimental study of the process of utilization of water runoff by PJSC Kazanorgsintez was carried out at a batch plant. Hydrogen peroxide was used as an oxidizing agent in the oxidation process. The experimental setup used makes it possible to implement the SCWO process of industrial wastewater in the pressure range from 22 MPa to 60 MPa and temperatures from 573.15 K to 1073.15 K in a periodic mode. The installation includes a system for creating and regulating pressure and a system for measuring and maintaining temperature in the reaction cell.

The study of the oxidation process of an undiluted sample of water runoff was carried out in a non-catalytic SCWO variant in the temperature range $T=673.15\div 873.15$ K, at a pressure $P=22.5$ MPa, CEC (oxygen excess factor) = 10 and reaction time $\tau=20\div 30$ min.

Figure 1 shows the COD results of samples of the oxidation reaction product for the corresponding range of temperature conditions.

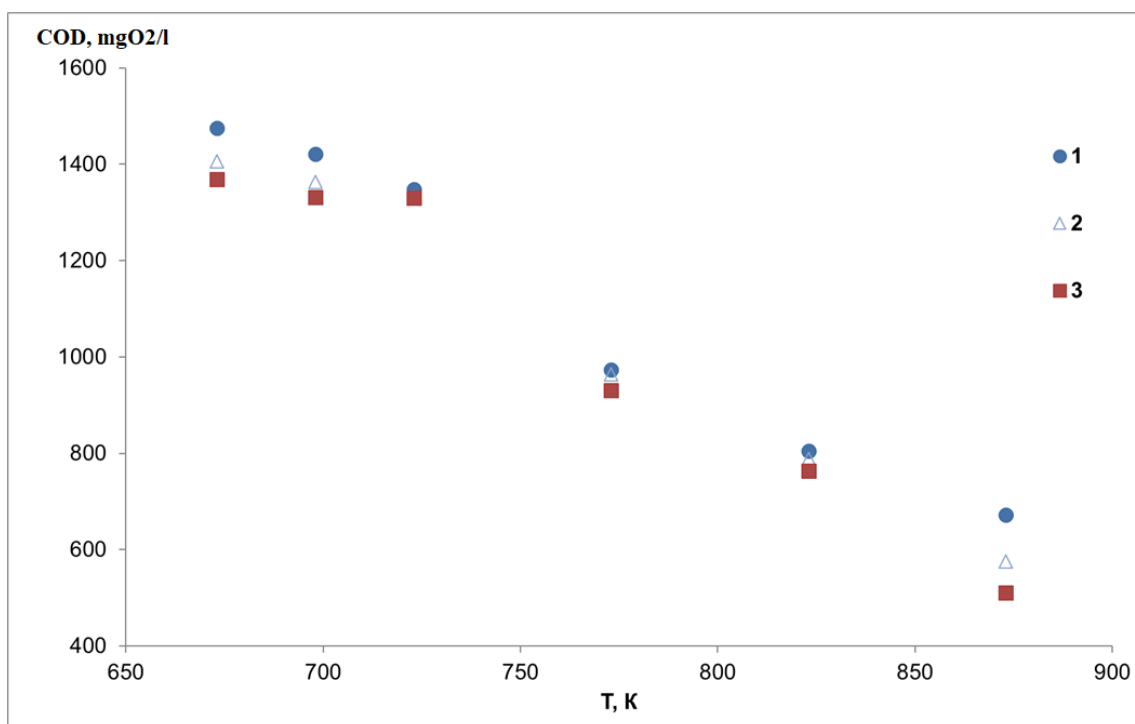


Figure 1. COD of samples of the reaction product of non-catalytic oxidation of Kazanorgsintez PJSC wastewater samples as a function of temperature at CFC=10 and the corresponding process duration: 1 - 20 min; 2 - 25 min; 3 – 30 min

Acknowledgments: The study was supported by the Russian Science Foundation (Agreement No. 22-19-00117).

Bibliography:

- [1] Federal State Statistics Service: Environment. Water resources. [Electronic resource]: URL: <https://www.gks.ru/folder/11194> (date of access: 09/08/2022).
- [2] Water pollution statistics. [Electronic resource]: URL: <https://vawilon.ru/statistika-zagrjaznenija-vody> (date of access: 09/08/2022).
- [3] State of the chemical industry in the Republic of Tatarstan. [Electronic resource]: URL: <https://lektsii.org/3-121870.html> (date of access: 09/07/2022).

УД-2

СВЕРХКРИТИЧЕСКОЕ ФЛЮИДНОЕ ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ
КОМПОНЕНТОВ ВОДНОГО СТОКА ПАО «КАЗАНЬОРГСИНТЕЗ»

Мазанов С.В., Гумеров Ф.М., Зарипов З.И.

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

serg989@yandex.ru

Экстракционные процессы во многих отраслях промышленности крайне распространены. Экстракционные процессы, осуществляемые в сверхкритических флюидных (СКФ) условиях, как предпочтительная альтернатива традиционным процессам вообще, при обработке самых разнообразных твердых матриц всевозможных отраслей промышленности с многообразием возможных задач в мире являются просто незаменимыми. Но, при этом, даже внутри СКФ экстракционных процессов, реализуемых для систем «целевая компонента – экстрагент» различных типов фазового поведения (а их всего 7 по классификации Уильямса [1]) существует иерархия, определяющая существенные различия в их эффективности, за которой непременно следуют вопросы энергоэффективности и энергосбережения. СКФ область состояния за пределами бинодали для систем I-II типов фазового поведения отличает безграничная смешиваемость компонентов и отсутствие границы раздела фаз в отличие, к примеру, от V типа фазового поведения с ограниченной смешиваемостью целевой компоненты и экстрагента и с существующей границей раздела фаз, что в совокупности указывает на возможные преимущества реализации обсуждаемого процесса именно для систем I-II типов фазового поведения.

Однако, необходимо и отметить, что экстрагенты, обеспечивающие I-II типы фазового поведения, часто являются более высоко температурными (к примеру, пропан с $T_{кр}=369.82$ К в сопоставлении с диоксидом углерода с $T_{кр}=304.14$ К). Как следствие, в этом случае появляется необходимость поиска низкотемпературных (с более низким значением критической температуры) экстрагентов, отвечающих обсужденным требованиям и условиям.

Прикладной аспект работы по экстракционному извлечению целевых компонентов основан на решении экологической проблемы, имеющих место на ПАО «Казаньоргсинтез», где на фенольном производстве, ввиду отсутствия эффективной технологии, водный сток объемом от 200 до 3000 тонн в год, содержащий фенол – 5%

масс., ацетон – 3% масс., соли - 15% масс. и воду – 77% масс., на протяжении длительного периода времени подвергается лишь термическому обезвреживанию. Наносится ущерб экологии и теряется ценное сырье для химической промышленности. Предлагаемая технология для утилизации стока предполагает сочетание на принципах энерготехнологической оптимизации высоко эффективного СКФ экстракционного процесса с подбором экстрагента, обеспечивающего I-II типы фазового поведения с извлекаемыми компонентами и процесса окисления неизвлеченных СКФ экстракцией углеводородных остатков стока в сверхкритической водной среде. При этом, использование второго этапа технологии в значительной степени будет зависеть от степени решенности исходной проблемы на первом экстракционном этапе.

В ходе работы произведено исследование характеристик экстракционного процесса для систем I-II типов фазового поведения, реализуемого в СКФ области состояния бинарной системы «целевая компонента-экстрагент» за пределами бинодали, как функции физико-химической природы экстрагента, термодинамических условий осуществления процесса, степени загрузки экстрактора. В качестве экстрагентов рассмотрены этан, а также фреоны: 404А, 502, 23.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках гранта РФФИ (проект № 22-19-00117).

[1] Williams D.F. Extraction with supercritical gases // Chem. Eng. Science. 1981. V. 36. № 11. P. 1769.

OR-2

SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION OF WATER FLOW COMPONENTS PJSC

"KAZANORGSINTEZ"

Mazanov S.V., Gumerov F.M., Zaripov Z.I.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Kazan National Research Technological University"

serg989@yandex.ru

Extraction processes are extremely common in many industries. Extraction processes carried out in supercritical fluid (SCF) conditions, as a preferred alternative to traditional processes in general, are simply irreplaceable when processing a wide variety of solid matrices of various industries with a variety of possible tasks in the world. But, at the same time, even within the SCF of extraction processes implemented for systems "target component – extractant" of various types of phase behavior (and there are only 7 of them according to Williams' classification [1]), there is a hierarchy that determines significant differences in their efficiency, which is inevitably followed by issues of energy efficiency and energy saving. The GFR region of the state outside the binodal for systems of types I-II of phase behavior is distinguished by the unlimited miscibility of components and the absence of a phase boundary, in contrast, for example, from type V phase behavior with limited miscibility of the target component and extractant and with an existing phase boundary, which in totality indicates the possible advantages of implementing the process under discussion specifically for systems of types I-II of phase behavior.

However, it should also be noted that the extractants that provide I-II types of phase behavior are often higher temperature (for example, propane with $T_{cr}=369.82$ K in comparison with carbon dioxide with $T_{cr}=304.14$ K). As a consequence, in this case, it becomes necessary to search for low-temperature (with a lower critical temperature) extractants that meet the discussed requirements and conditions.

The applied aspect of work on the extraction extraction of target components is based on solving the environmental problem that takes place at Kazanorgsintez PJSC, where in the phenol production, due to the lack of effective technology, water runoff from 200 to 3000 tons per year, containing phenol - 5% wt., acetone - 3% wt., salts - 15% wt. and water - 77% wt., over a long period of time is subjected only to thermal neutralization. The environment is damaged and valuable raw materials for the chemical industry are lost. The proposed technology for waste disposal involves a combination of a highly efficient SCF extraction process based on the principles of energy-technological optimization with the selection of an extractant that provides

I-II types of phase behavior with extracted components and the process of oxidation of unrecovered SCF by extraction of hydrocarbon residues of the effluent in a supercritical aqueous medium. At the same time, the use of the second stage of the technology will largely depend on the degree of resolution of the original problem at the first extraction stage.

In the course of the work, a study was made of the characteristics of the extraction process for systems of types I-II of phase behavior implemented in the SCF of the region of the state of the binary system "target component-extractant" outside the binodal, as a function of the physicochemical nature of the extractant, thermodynamic conditions for the implementation of the process, the degree of loading of the extractor. As extractants, ethane, as well as freons: 404A, 502, 23 are considered.

Acknowledgments: This work was supported financially by the Russian Science Foundation (project no. 22-19-00117).

[1] Williams D.F. Extraction with supercritical gases // Chem. Eng. Science. 1981. V. 36. № 11. P. 1769.

УД-3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА УТИЛИЗАЦИИ АСПО

Хабриев И.Ш.¹, Салихов И.З.¹, Хайрутдинов В.Ф.¹, Яруллин Л.Ю.¹, Ахметзянов Т.Р.¹,
И.М. Абдулагатов²

¹ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,

²Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН
termi0@yandex.ru

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

Для решения вышеописанных проблем авторами предлагаются новые подходы, связанные с использованием СКФ технологий. Интенсивно развивающиеся сверхкритические флюидные (СКФ) технологии в мире реализованы практически с использованием лишь двух сред в СКФ состоянии: CO₂ и H₂O, тогда как, большой группе задач в нефтедобыче, нефтепереработке и нефтехимии предпочтительным экстрагентом являются углеводороды и прежде всего, n-алканы и конечно в СКФ состоянии.

В данной работе представлены не только результаты процесса утилизации АСПО, но и исследованы его термодинамические основы, а именно фазовые равновесия углеводородов в разных сверхкритических экстрагентах.

Экспериментальные и теоретические исследования поведения фазовых равновесий многокомпонентных углеводородных смесей при высоких температурах и высоких давлениях имеют важное значение не только в процессе утилизации АСПО, но и имеет множество применений, например, в нефтяных пластах, где обычно обнаруживаются многокомпонентные смеси легких и тяжелых n-алканов. Таким образом, надежные данные о свойствах свойства фазовых равновесий важны для моделирования термодинамических условий нефтяных пластов и достижения более эффективной оптимизации технологического оборудования, для проектирования и эксплуатации разделительных установок и реакторов.

Измерение растворимости соединений в сверхкритических флюидах и смесях флюидов очень важно для оптимизации и контроля СКФ процессов в области утилизации

АСПО. Это связано с тем, что свойства СКФ растворителя (температура, давление, концентрация бинарного растворителя) можно легко регулировать, изменяя их состав для конкретных нужд. Большинство измерений в литературе сосредоточено на растворимости соединений в чистых сверхкритических средах, таких как CO_2 или легкие n -алканы и т. д., при различных температурах и давлениях.

На рисунках 1 и 2 приведены свойства исследованных фазовых равновесий n -тетрадекана в сверхкритическом бинарном растворителе (0,433 мольных долей пропана + 0,567 n -бутана) и в чистом диоксиде углерода с использованием высокотемпературной оптической ячейки высокого давления.

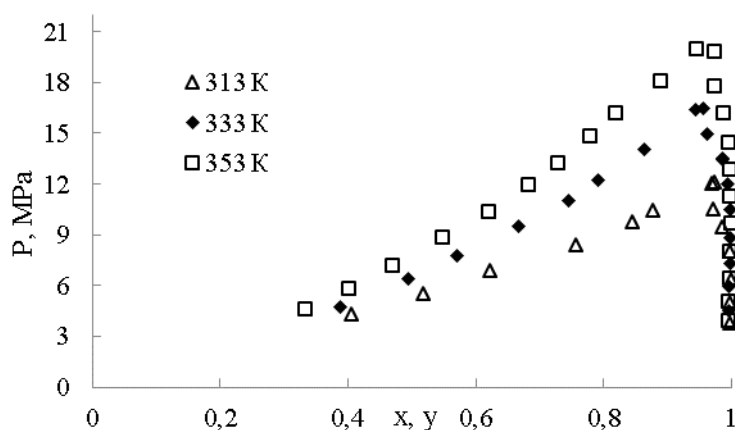


Рисунок 1 – Фазовое равновесие бинарной системы «тетрадекан – CO_2 »

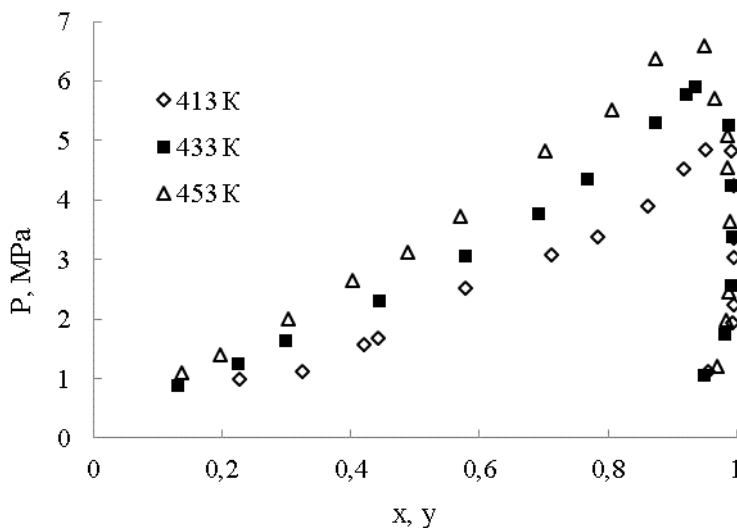


Рисунок 2 – Фазовое равновесие системы «тетрадекан – пропан/бутан»

Как можно отметить, присутствие n -тетрадекана в паровой фазе пренебрежимо мало при давлениях от (2 до 5) МПа для каждой измеренной изотермы. Концентрация n -тетрадекана в паровой фазе резко возрастает при приближении к критическому давлению смеси.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10129, <https://rscf.ru/project/22-79-10129/>.

OR-3

THERMODYNAMIC FOUNDATIONS OF THE PROCESS OF ARPD UTILIZATION

Khabriev I.Sh.,¹ Salikhov I.Z., Khairutdinov¹V.F.,¹ Yarullin L.Yu.,¹ Akhmetzyanov T.R.,¹

Abdulagatov I.M.²

¹*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation*

²*Department of Physical and Organic Chemistry, Dagestan State University, Makhachkala, Russian Federation*

termi0@yandex.ru

In the production of paraffinic oils, the formation of asphalt-resin-paraffin deposits (ARPD) is a serious problem, causing a decrease in system performance and the efficiency of pumping units. ARPD is a complex hydrocarbon mixture: asphaltenes, resins, paraffins, oils, sulfur, metals, solutions of salts of organic acids, complex compounds, colloidally dispersed minerals, as well as water and mechanical impurities.

To solve the problems described above, the authors propose new approaches related to the use of SCF technologies. Intensively developing supercritical fluid (SCF) technologies in the world are implemented practically using only two media in the SCF state: CO₂ and H₂O, while, for a large group of tasks in oil production, oil refining and petrochemistry, hydrocarbons and, above all, n-alkanes and, of course, are the preferred extractant in SCF condition.

This paper presents not only the results of the ARPD recycling process, but also explores its thermodynamic foundations, namely the phase equilibrium of hydrocarbons in various supercritical extractants.

Experimental and theoretical studies of the behavior of phase equilibria of multicomponent hydrocarbon mixtures at high temperatures and high pressures are important not only in the process of ARPD utilization, but also have many applications, for example, in oil reservoirs, where multicomponent mixtures of light and heavy n-alkanes are usually found. Thus, reliable data on the properties of the properties of phase equilibria are important for modeling the thermodynamic conditions of oil reservoirs and achieving more efficient optimization of process equipment, for the design and operation of separation plants and reactors.

The measurement of the solubility of compounds in supercritical fluids and mixtures of fluids is very important for optimizing and controlling SCF processes in the field of ARPD disposal. This is due to the fact that the properties of the SCF solvent (temperature, pressure, concentration of the binary solvent) can be easily controlled by changing their composition for specific needs. Most measurements in the literature focus on the solubility of compounds in pure supercritical fluids such as CO₂ or light n-alkanes, etc., at various temperatures and pressures.

Figures 1 and 2 show the properties of the studied phase equilibria of n-tetradecane in a supercritical binary solvent (0.433 mole fractions of propane + 0.567 n-butane) and in pure carbon dioxide using a high-temperature high-pressure optical cell.

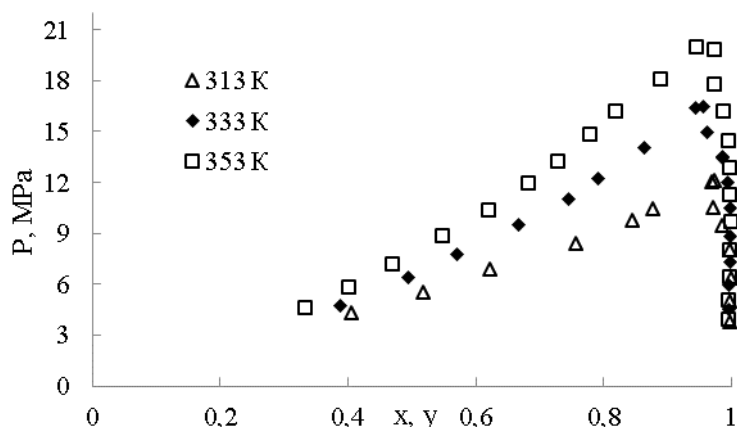


Figure 1 - Phase equilibrium of the binary system "tetradecane - CO₂"

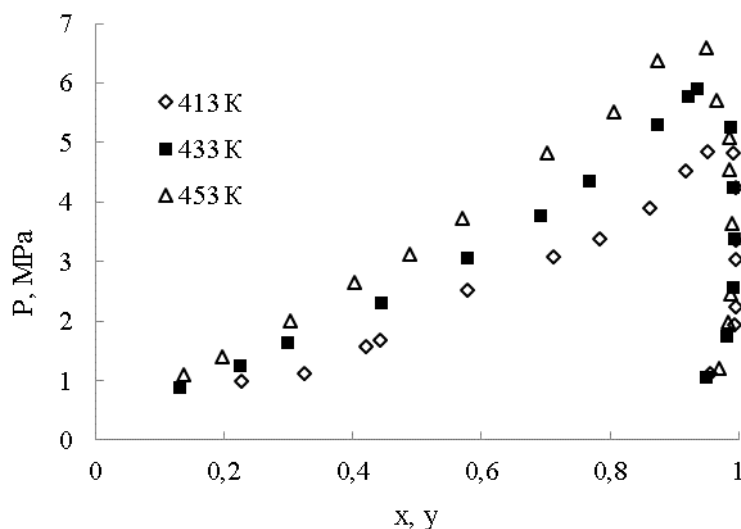


Figure 2 - Phase equilibrium of the "tetradecane - propane / butane" system

As can be noted, the presence of n-tetradecane in the vapor phase is negligible at pressures from (2 to 5) MPa for each measured isotherm. The concentration of n-tetradecane in the vapor phase increases sharply as the critical pressure of the mixture is approached.

The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation № 22-79-10129, <https://rscf.ru/project/22-79-10129/>.

УД-4

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА SiO₂ ДЛЯ ДИЗАЙНА
КАТАЛИЗАТОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИГНИНА

Степачёва А.А., Маркова М.Е., Луговой Ю.В., Манаенков О.В., Матвеева В.Г.,

Сульман М.Г.

Тверской государственной технической университет, г. Тверь

a.a.stepacheva@mail.ru

Лигнин рассматривается как один из перспективных источников для получения ароматических и фенольных соединений [1]. Структура лигнина в основном представлена ковалентно связанными фенилпропаноидными звеньями [2]. Селективное расщепление связей С-С и С-О в полимерной сетке лигнина является одним из способов получения ароматических и кислородсодержащих мономеров, таких как фенол, бензол, анизол, гваякол, сириггол, эвгенол, п-этилфенол, ванилин и т.д. [3]. В настоящее время используются различные методы деполимеризации лигнина. Среди них кислотно-, щелочно-катализируемая и окислительная деполимеризация, пиролиз и гидрогенолиз. Гидрогенолиз является одним из перспективных методов ожижения лигнина [4].

Катализатор является одним из наиболее важных факторов гидрогенолиза лигнина. Он контролирует конверсию лигнина, выход продуктов и их природу. Сообщалось, что оксиды металлов являются эффективными катализаторами. Носитель катализатора играет важную роль в процессах деполимеризации. Кислотные центры Бренстеда и Льюиса на поверхности носителя способствуют активации связей С-О и облегчают их расщепление. Кислотные центры также влияют на электронное состояние активной фазы посредством взаимодействий металл-носитель [5].

Инертные пористые материалы, такие как сверхсшитые полимеры, являются перспективными каталитическими носителями для иммобилизации наночастиц благородных, переходных металлов и оксидов металлов. Однако такие полимеры не обладают кислотными свойствами, которые имеют решающее значение для гидрогенолиза. Недавно мы обнаружили, что наночастицы Ni, нанесенные на полимеры, модифицированные SiO₂, эффективно катализируют превращение полиароматических соединений в моноароматические путем гидрогенолиза С-С связей [6]. В этой работе была исследована возможность использования наночастиц оксидов металлов, нанесенных на сверхсшитый полистирол, покрытый SiO₂ (SiO₂@HPS), при деполимеризации лигнина до фенольных мономеров с использованием изопропанола в качестве растворителя.

Модификация поверхности сверхсшитого полистирола проводилась путем обработки полимера раствором аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) в среде субкритической воды при давлении азота 6,0 МПа и температуре 200 °С в течение 1 часа. Для формирования оксида кремния проводился нагрев полученного образца носителя в токе азота при 300 °С в течение 3 ч. Нанесение металлсодержащей фазы на поверхность модифицированного носителя осуществлялось путем осаждения в среде субкритической воды [7]. Процесс деполимеризации лигнина проводился в присутствии растворителя изопропанола при температуре 260 °С и давлении водорода 2,0 МПа.

Было обнаружено эффективное покрытие сверхсшитого полистирола аморфным SiO_x с последующим образованием SiO₂ типа тримидита после нагрева при 300°С. Синтезированные катализаторы обеспечивают конверсию лигнина более 85% с выходом монофенолов 33 мас. %. Для сравнения аналоги на основе сверхсшитого полистирола и SiO₂ обеспечивали конверсию лигнина только на 37 и 54% соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-79-10096).

Список источников

- [1] Zhang C., Wang F. *Acc. Chem. Res.* **2020**, 53, 470.
- [2] Wang Z.X., Li H., Xie W.L., Hu B., Li K., Lu Q. *Adv. New. Renewable Energy.* **2020**, 8(1), 6.
- [3] Duan B., Wang Q., Zhao Y., Li N., Zhang S., Du Y. *Biomass Bioenergy.* **2019**, 131, 105413.
- [4] Cao L., Yu I.K.M., Liu Y., Ruan X., Tsang D.C.W., Hunt A.J., Ok Y.S., Song H., Zhang S. *Bioresour. Technol.* **2018**, 269, 465.
- [5] Lohr T.L., Li Z., Marks T.J. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49 (5), 824.
- [6] Stepacheva A.A., Markova M.E., Monzharenko M.A., Matveeva V.G., Sulman M.G. *Catal. Today*, **2021**, 378, 158.
- [7] Stepacheva A.A., Markova M.E., Bykov A.V., Sidorov A.I., Sulman M.G., Matveeva V.G., Sulman E.M. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **2018**, 125, 213.

FUNCTIONALIZATION OF HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE BY SiO₂ FOR THE DESIGN OF LIGNIN PROCESSING CATALYSTS

Stepacheva A.A., Markova M.E., Lugovoy Yu.V., Manaenkov O.V., Matveeva V.G.,

Sulman M.G.

Tver State Technical University, Tver

a.a.stepacheva@mail.ru

Lignin is considered as one of the promising sources for the production of aromatic and phenolic compounds [1]. The structure of lignin is mainly represented by covalently bounded phenylpropanoid units [2]. Selective cleavage of C-C and C-O bonds in the polymer lignin mesh is one of the ways to obtain aromatic and oxygen-containing monomers such as phenol, benzene, anisole, guaiacol, syringol, eugenol, p-ethylphenol, vanillin, etc. [3]. Currently, various methods of depolymerization of lignin are used. Among them are acid-, alkali-catalyzed and oxidative depolymerization, pyrolysis and hydrogenolysis. Hydrogenolysis is one of the promising methods of lignin liquefaction [4].

The catalyst is one of the most important factors in lignin hydrogenolysis. It controls the conversion of lignin, the yield of products and their nature. It has been reported that metal oxides are effective catalysts. The catalyst carrier plays an important role in depolymerization processes. The Brønsted and Lewis acid sites on the carrier surface promote the activation of C-O bonds and facilitate their cleavage. Acid sites also affect the electronic state of the active phase through metal-carrier interactions [5].

Inert porous materials, such as hypercrosslinked polymers, are promising catalytic carriers for the immobilization of nanoparticles of noble, transition metals and metal oxides. However, such polymers do not have acidic properties, which are crucial for hydrogenolysis. We have recently discovered that Ni nanoparticles deposited on polymers modified by SiO₂ effectively catalyze the conversion of polyaromatic compounds into monoaromatic ones by hydrogenolysis of C-C bonds [6]. In this work, the possibility of using metal oxide nanoparticles deposited on hypercrosslinked polystyrene coated with SiO₂ (SiO₂@HPS) during the depolymerization of lignin to phenolic monomers using isopropanol as a solvent was investigated.

Modification of the surface of hypercrosslinked polystyrene was carried out by treating the polymer with a solution of aminopropyltriethoxysilane (APTES) in subcritical water at a nitrogen pressure of 6.0 MPa and a temperature of 200 °C for 1 hour. To form silicon oxide, the obtained carrier sample was heated in a nitrogen flow at 300 °C for 3 hours. The metal-

containing phase was applied to the surface of the modified carrier by precipitation in subcritical water [7]. The lignin depolymerization process was carried out in the presence of an isopropanol solvent at a temperature of 260 °C and a hydrogen pressure of 2.0 MPa.

An effective coating of hypercrosslinked polystyrene with amorphous SiO_x was found, followed by the formation of SiO₂ of the trimidite type after heating at 300 °C. The synthesized catalysts provide lignin conversion of more than 85% with a yield of monophenols of 33 wt. %. For comparison, analogues based on hypercrosslinked polystyrene and SiO₂ provided lignin conversion by only 37 and 54%, respectively.

The work is financially supported by the Russian Science Foundation (grant 22-79-10096).

References

- [1] Zhang C., Wang F. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 470.
- [2] Wang Z.X., Li H., Xie W.L., Hu B., Li K., Lu Q. *Adv. New. Renewable Energy.* **2020**, *8(1)*, 6.
- [3] Duan B., Wang Q., Zhao Y., Li N., Zhang S., Du Y. *Biomass Bioenergy.* **2019**, *131*, 105413.
- [4] Cao L., Yu I.K.M., Liu Y., Ruan X., Tsang D.C.W., Hunt A.J., Ok Y.S., Song H., Zhang S. *Bioresour. Technol.* **2018**, *269*, 465.
- [5] Lohr T.L., Li Z., Marks T.J. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49 (5)*, 824.
- [6] Stepacheva A.A., Markova M.E., Monzharenko M.A., Matveeva V.G., Sulman M.G. *Catal. Today*, **2021**, *378*, 158.
- [7] Stepacheva A.A., Markova M.E., Bykov A.V., Sidorov A.I., Sulman M.G., Matveeva V.G., Sulman E.M. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **2018**, *125*, 213.

УД-5

ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦЕЛЛОБИОЗЫ ДО ГЛЮКАРОВОЙ КИСЛОТЫ

Манаенков О.В., Кислица О.В., Матвеева В.Г.

Тверской государственный технический университет, г. Тверь

ovman@yandex.ru

Глюкарвая кислота является соединением с широкими перспективами использования в различных областях промышленности, и внесена в список веществ, получаемых из биомассы и обладающих наивысшей добавленной стоимостью [1]. Глюкарвую кислоту получают неселективным, дорогостоящим и экологически небезопасным способом – окислением глюкозы азотной кислотой. Другой вариант синтеза – окисление с использованием гетерогенных катализаторов. При равной себестоимости продукта данный процесс оказывает на 22 % меньшее воздействие на окружающую среду [2].

В данном исследовании для процесса гидролитического окисления целлобиозы глюкарвой кислоты были предложены катализаторы на основе сверхсшитого полистирола (СПС MN270), содержащие благородные металлы (Pt, Au, Ru, Pd). Показано, что максимальной активностью в данной реакции обладает катализатор 3 % Pt/СПС MN270. При температуре 145 °С, давлении O₂ 5 бар, массовом соотношении субстрат/катализатор 4/1 выход глюконовой и глюкарвой кислот достигает 21,6 и 63,4 % соответственно, при 100 % конверсии целлобиозы. Получено формальное описание кинетики гидролитического окисления целлобиозы. Предложена математическая модель превращения целлобиозы в глюконовую и глюкарвую кислоты в присутствии 3 % Pt/СПС MN270. Полученные результаты в дальнейшем могут быть использованы для создания технологии каталитической конверсии растительных полисахаридов, в первую очередь целлюлозы, в альдоновые и альдаровые кислоты, широко применяемые в химической, пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 22-79-10096).

Список источников:

- [1] Werpy, T.; Petersen, G.; Aden, A.; Bozell, J.; Holladay, J.; White, J.; Manheim, A.; Eliot, D.; Lasure, L. // Off. Sci. Tech. Inf. 2004, 69.
- [2] Thaore, V.B.; Armstrong, R.D.; Hutchings, G.J.; Knight, D.W.; Chadwick, D.; Shah, N. // Chemical Engineering Research and Design. 2020, 153, 337-349.

HYDROLYTIC OXIDATION OF CELLOBIOSE TO GLUCARIC ACID

Manaenkov O.V., Kislitsa O.V., Matveeva V.G.

Tver State Technical University, Tver

ovman@yandex.ru

Glucaric acid is a compound with wide prospects for use in various industries, and is included in the list of substances obtained from biomass and having the highest added value [1]. Glucaric acid is obtained by a non-selective, expensive and environmentally unsafe method - the oxidation of glucose with nitric acid. Another variant of synthesis is oxidation using heterogeneous catalysts. With an equal product cost, this process has a 22% lower environmental impact [2].

In this study, catalysts based on hypercrosslinked polystyrene (HPS MN270) containing noble metals (Pt, Au, Ru, Pd) were proposed for the process of hydrolytic oxidation of glucaric acid cellobiose. It has been shown that the 3% Pt/HPS MN270 catalyst has the maximum activity in this reaction. At a temperature of 145 °C, an O₂ pressure of 5 bar, and a substrate/catalyst mass ratio of 4/1, the yield of gluconic and glucaric acids reaches 21.6 and 63.4 %, respectively, at 100 % cellobiose conversion. A formal description of the kinetics of the hydrolytic oxidation of cellobiose has been obtained. A mathematical model is proposed for the transformation of cellobiose into gluconic and glucaric acids in the presence of 3% Pt/HPS MN270.

The results obtained can later be used to create a technology for the catalytic conversion of plant polysaccharides, primarily cellulose, into aldonic and aldaric acids, which are widely used in the chemical, food, pharmaceutical, and other industries.

The work was supported by the Russian Science Foundation (project no. 22-79-10096).

References:

- [1] Werpy, T.; Petersen, G.; Aden, A.; Bozell, J.; Holladay, J.; White, J.; Manheim, A.; Eliot, D.; Lasure, L. // *Off. Sci. Tech. Inf.* 2004, 69.
- [2] Thaore, V.B.; Armstrong, R.D.; Hutchings, G.J.; Knight, D.W.; Chadwick, D.; Shah, N. // *Chemical Engineering Research and Design.* 2020, 153, 337-349.

УД-6

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СТАННАТОВ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ХОДЕ АЛЬДОЛЬНО-КРОТОНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ АЦЕТОНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Т.В. Богдан^{а,б}, А.Е. Коклин^а, Н.В. Машенко^а, В.И. Богдан^{а,б}

^а Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 47.

^б Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

E-mail: chemist2014@yandex.ru

Реакцию альдольно-кроденовой конденсации ацетона используют для синтеза таких важных химических продуктов, как окисей мезитила, изофоронов и других (рис. 1). В качестве катализаторов конденсации ацетона предлагаются оксиды щелочноземельных металлов и магния, смешанные оксиды Mg-Al и Mg-Zr. Основная проблема использования таких катализаторов – это образование продуктов уплотнения в ходе реакции, приводящее к их дезактивации. Практическое использование гетерогенных катализаторов сдерживается их быстрой дезактивацией. Основной причиной дезактивации является зауглероживание поверхности и блокирование активных центров. Большие успехи в преодолении проблемы дезактивации гетерогенных катализаторов были достигнуты путем проведения реакций в сверхкритических условиях.

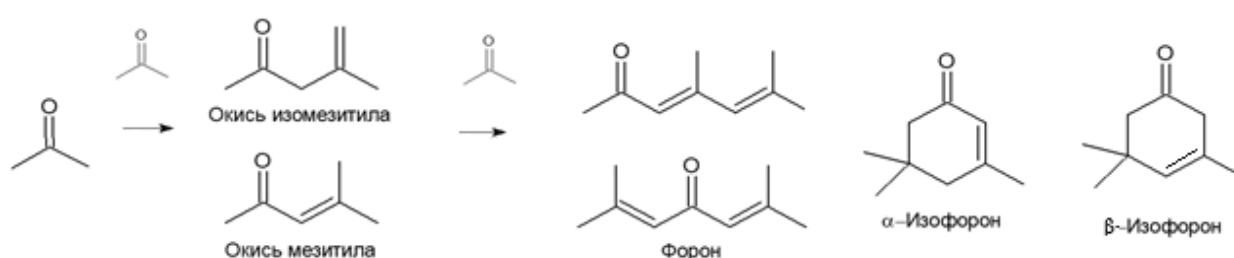
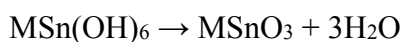


Рис. 1. Схема реакции альдольно-кроденовой конденсации ацетона с образованием продуктов димеризации и тримеризации ацетона.

Мы изучили альдольно-кроденовую конденсацию ацетона на станнатах: магния, кальция, стронция, бария. Основными продуктами реакции являются продукты конденсации двух молекул ацетона (окись мезитила и окись изомезитила) и трёх молекул (форон, α- и β-изофороны, мезитилен). Установлено, что в сверхкритических условиях

(при температуре реакции 300–400 °С и давлении 75 атм и выше) стабильность работы катализаторов существенно выше, по сравнению с газовой фазой.

Катализаторы $M\text{SnO}_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) были приготовлены из солей металлов в две стадии согласно уравнениям:



На второй стадии гексагидроксиды прокаливали при 2-х температурах: 450 и 650 °С. Как правило, катализатор, полученный при 450 °С был рентгенаморфным, а при 750 °С – кристаллическим. Было обнаружено, что в ходе проведения конденсации ацетона происходит кристаллизация рентгенаморфного катализатора (рис. 2).

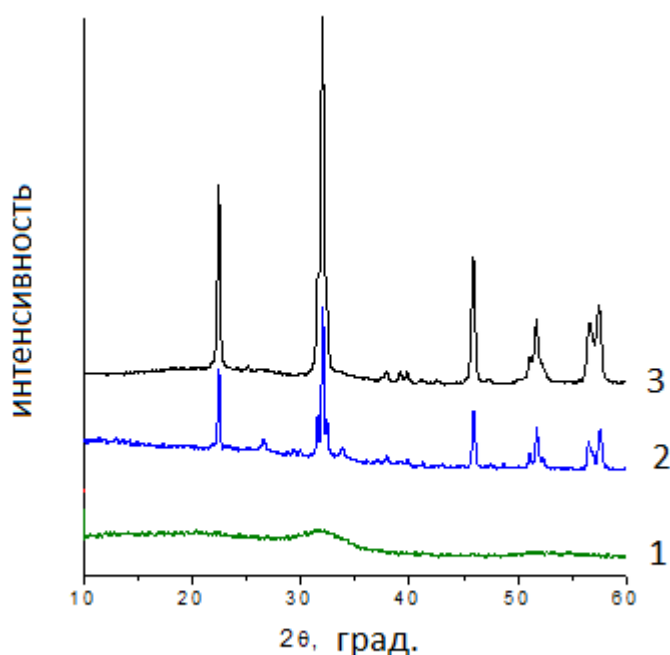


Рис. 2. Дифрактограммы катализатора станната кальция: 1 – рентгенаморфный образец, полученный прокаливанием при 450 °С, до реакции; 2 – образец (1) после проведения реакции альдольно-кетоновой конденсации при 400 °С; 3 – кристаллический образец, полученный прокаливанием при 750 °С.

В докладе обсуждаются фазовый состав и морфология катализаторов по данным методов РФА, ПЭМ, СЭМ и БЭТ, и причины происходящих изменений в их структуре в ходе реакции альдольно-кетоновой конденсации ацетона в сверхкритических условиях.

OR-6

CRYSTALLIZATION OF CATALYSTS BASED ON STANNATES OF ALKALINE EARTH METALS IN THE COURSE OF ALDOL-CROTON CONDENSATION OF ACETONE UNDER SUPERCRITICAL CONDITIONS

T.V. Bogdan^{a,b}, A.E. Koklin^a, N.V. Mashchenko^a, V.I. Bogdan^{a,b}

^a N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 47 Leninsky Prospekt, Moscow, 119991, Russian Federation.

^b Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, 1-3, Leninskiye Gory, Moscow, 119991, Russian Federation.

E-mail: chemist2014@yandex.ru

The aldol-croton condensation reaction of acetone is used for the synthesis of such important chemical products as mesityl oxides, isophorones, and others (Fig. 1). Alkaline earth metal and magnesium oxides, mixed Mg-Al and Mg-Zr oxides are proposed as catalysts for acetone condensation. The main problem of using such catalysts is the formation of coke products during the reaction, thus leading to their deactivation. The practical use of heterogeneous catalysts is constrained by their rapid deactivation. The main cause of deactivation is carbonization of the surface and blocking of the active centers. Great successes in overcoming the problem of deactivation of heterogeneous catalysts have been achieved by carrying out reactions under supercritical conditions.

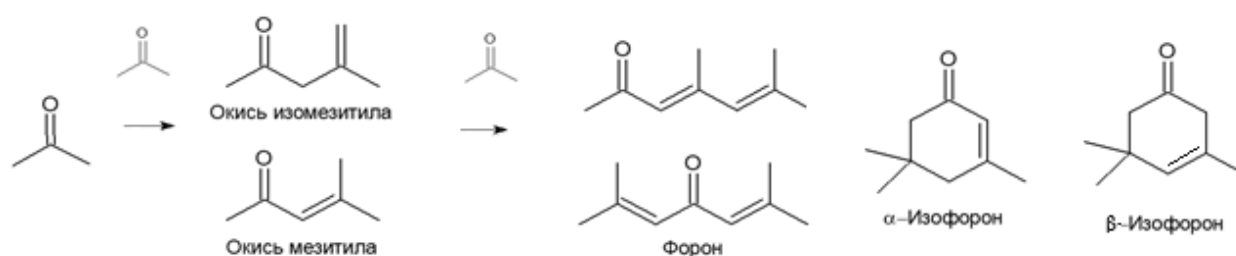
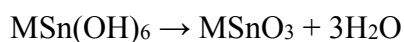
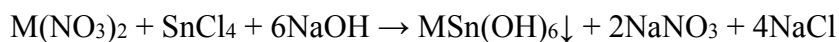


Figure 1. Scheme of aldol-croton condensation reaction of acetone with formation of acetone dimerization and trimerization products.

We studied aldol-croton condensation of acetone on magnesium, calcium, strontium, barium stannates. The main products of the reaction are condensation products of two acetone molecules (mesityl oxide and isomesityl oxide) and three molecules (phoron, α - and β -isophorones, mesitylene). It was shown that under supercritical conditions (at reaction temperatures of 300-

400 °C and pressures of 75 atm and higher) the stability of the catalysts was significantly higher as compared to the gas phase.

MSnO₃ catalysts (M = Mg, Ca, Sr, Ba) were prepared from metal salts in two steps under the equations:



In the second stage, the hexahydroxystannates were calcined at two temperatures: 450 and 650°C. Generally, the catalyst obtained at 450 °C was X-ray amorphous and at 750 °C was crystalline. It was found that during acetone condensation, crystallization of the X-ray-amorphous catalyst occurred (Figure 2).

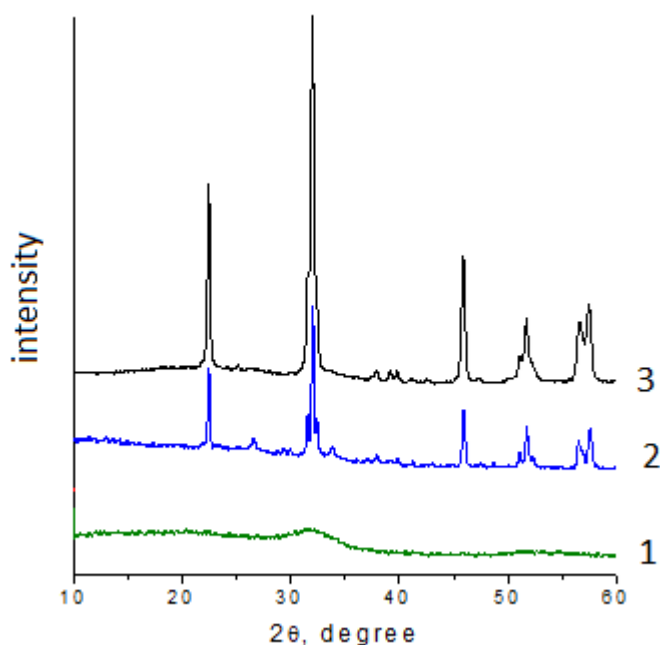


Figure 2. Diffractograms of calcium stannate catalyst: 1 - X-ray diffractometric sample obtained by calcination at 450 °C before reaction; 2 - sample (1) after aldol-croton condensation reaction at 400 °C; 3 - crystalline sample obtained by calcination at 750 °C.

The report focuses on the phase composition and morphology of the catalysts according to XRD, TEM, SEM and BET methods, and the reasons for changes in their structure during the aldol-croton condensation reaction of acetone under supercritical conditions.

УД-7

ГИДРОСИЛИЛИРОВАННЫЕ АЛКИЛ- И АЛКЕНИЛ-ФЕРРОЦЕНЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ
ФОРМИРОВАНИЯ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ ОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ
АЭРОГЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНИКИ СКФ

Леменовский Д.А.¹, Брусова М.М.¹, Панова Л.В.¹, Афанасов М.И.¹, Бурлуцкий Р.О.¹,
Крутько Д.П.¹, Попков М.А.², Арзуманян А.В.³

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

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: dali@org.chem.msu.ru

Аэрогель, как твердый материал, представляет собой открытую, высокопористую сетчатую структуру, обладающую высочайшей площадью поверхности, предельно низкими плотностью и теплопроводностью. Именно эти характеристики делают аэрогели привлекательным базисом научного и технологического применения.

Настоящая работа развивает новый методический подход к получению самостоятельного семейства силоксановых аэрогелей, функционализированных металлоорганическими фрагментами. Успех этого направления позволит получать высокоэффективные катализаторы процессов, протекающих в газовой фазе и в среде сверхкритических флюидов.

В этом направлении нами впервые успешно осуществлены реакции гидросилилирования ферроценсодержащих алкенов и алкинов триэтоксисиланом и метилдиметоксисиланом с использованием катализатора Карстедта. Получена серия из 11 ферроценовых производных с триэтокси- и метилдиметоксисилильными заместителями в боковой цепи. Изучена региоселективность этих реакций. Три полученных соединения были успешно использованы в синтезе аэрогелей. Получение ферроценилированных аэрогелей осуществляли с использованием методической версии амфотерного катализа $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, применяемого в ИНЭОС РАН [1]. Варьированием соотношения реагентов определены предельные количества ферроценильных фрагментов, допускающих формирование устойчивых композитных аэрогелей.

Образцы аэрогелей были подробно охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии, мессбауэровской спектроскопии, методом

низкотемпературной адсорбции азота. В результате данных исследований было установлено, что максимально возможное содержание железа, которое можно успешно ввести таким образом в аэрогель составляет 9,8%, что в пересчете на ферроценовые фрагменты составляет 32,7%. По данным мессбауэровской спектроскопии все образцы синтезированных аэрогелей содержат атомы железа исключительно в форме ферроценовых фрагментов. Показано, что с ростом содержания ферроцена в аэрогеле плотность материала плавно растет, а средний размер пор снижается.

Таким образом, нами была доказана принципиальная возможность модификации силиксанового аэрогеля на этапах гелеобразования металлоорганическими фрагментами.

Литература

1. Kholodkov D., Arzumanyan A., Novikov R., Kashin A., Polezhaev A., Vasil'ev V., Muzafarov A. Silica-Based Aerogels with Tunable Properties: The Highly Efficient BF₃-Catalyzed Preparation and Look inside Their Structure. // *Macromolecules*. 2021. V. 54. P. 1961–1975.

OR-7

HYDROSILYLATED ALKYL- AND ALKENYL-FERROCENES FOR THE FORMATION OF FUNCTIONALIZED ORGANOSILOXANE AEROGELS USING THE SCF TECHNIQUE

Dmitriy A. Lemenovskiy,¹ Maria M. Brusova,¹ Ludmila V. Panova,¹ Mikhail I. Afanasov,¹

Roman O. Burlutskiy,¹ Dmitry P. Krutko,¹ Matvey A. Popkov,² Ashot V. Arzumanyan.³

¹ *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

² *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, Russia*

³ *A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

E-mail: dali@org.chem.msu.ru

Aerogel, as a solid material, is an open, highly porous reticulate structure with a large surface area, extremely low density and thermal conductivity. It is these characteristics that make aerogels an attractive basis for scientific and technological applications.

This work develops a new methodological approach to obtaining an independent family of siloxane aerogels functionalized with organometallic fragments. The success of this direction will make it possible to obtain highly efficient catalysts for processes occurring in the gas phase and in the supercritical fluids.

In this direction, for the first time, we have successfully carried out hydrosilylation reactions of ferrocene-containing alkenes and alkynes with triethoxysilane and methyldimethoxysilane using Karstedt's catalyst. A series of 11 ferrocene derivatives with triethoxy- and methyldimethoxysilyl substituents in the side chain was obtained. The regioselectivity of these reactions has been studied. The three compounds obtained were successfully used in the synthesis of aerogels. Ferrocenylated aerogels were obtained using a methodical version of the $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ amphoteric catalysis used at the A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences [1]. By varying the ratio of reagents, the limiting amounts of ferrocenyl fragments that allow the formation of stable composite aerogels are determined.

Aerogel samples were characterized in detail by scanning electron microscopy, Mössbauer spectroscopy, and low-temperature nitrogen adsorption. As a result of these studies, it was found that the maximum possible iron content that can be successfully input into the aerogel in this way is 9.8%, which is 32.7% in terms of ferrocene fragments. According to Mössbauer spectroscopy data, all samples of synthesized aerogels contain iron atoms exclusively in the form of ferrocene fragments. It is shown that with an increase in the content of ferrocene in the aerogel, the density of the material gradually increases, while the average pore size decreases.

Thus, we have proved the fundamental possibility of modifying the siloxane aerogel at the stages of gelation with organometallic fragments.

Literature

1. Kholodkov D., Arzumanyan A., Novikov R., Kashin A., Polezhaev A., Vasil'ev V., Muzafarov A. Silica-Based Aerogels with Tunable Properties: The Highly Efficient BF₃-Catalyzed Preparation and Look inside Their Structure. // *Macromolecules*. 2021. V. 54. P. 1961–1975.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ (α -ГИДРОКСИ)АЛКИЛИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ
СВЕРХКРИТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ

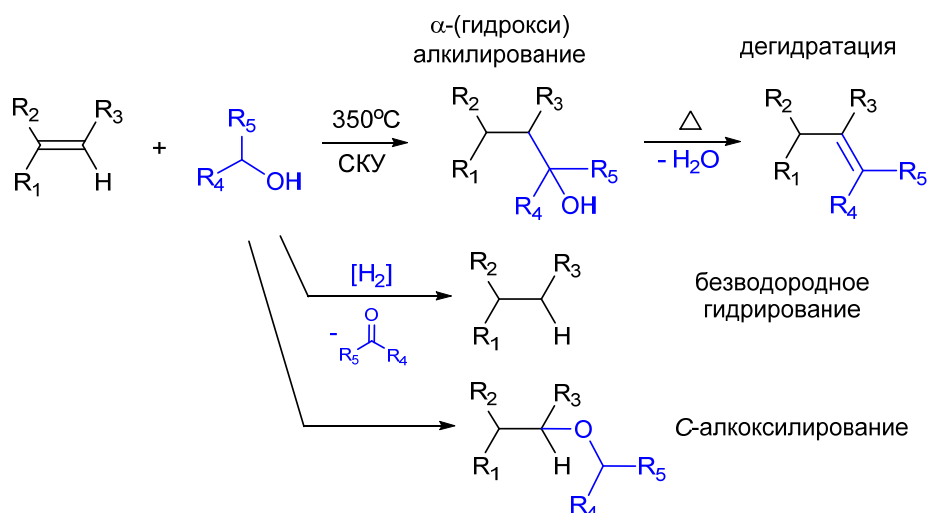
Чибыряев А.М., Кожевников И.В., Мартьянов О.Н.

ФИЦ «Институт катализа СО РАН», Новосибирск, Россия

kiv@catalysis.ru

В современном органическом синтезе, формирование новых связей С–С остаётся одной из эффективных стратегий наращивания углеродных скелетов [1-2], поэтому развитию таких методов уделяется пристальное внимание исследователей-синтетиков. Реакцию (α -гидрокси)алкилирования алкенов спиртами [3-5] следует рассматривать именно в этом ракурсе.

В настоящей работе было проведено экспериментальное исследование (α -гидрокси)алкилирования алкенов низшими спиртами (метанолом, этанолом, 2-пропанолом) на примере алкенов разных структурных типов: а) олефинов ароматического ряда (стирол, α -метилстирол, стилибен); б) алифатических алкенов – алициклических (циклогексен, циклооктен) и алифатических (гексен-1, октен-1); в) предшественников алкенов (*трет*-бутиловый спирт, метил-*трет*-бутиловый эфир). Спиртовые растворы алкенов ($c = 0.1$ М), помещённые в запаянные стеклянные ампулы вместе со свидетелем, нагревались в течение 4 часов в сверхкритических условиях при 350°C, после чего реакционные смеси анализировались методом ГХ–МС.



Полученные результаты показывают, что некаталитический вариант изученной реакции (α -гидрокси)алкилирования алкенов лишь условно можно отнести к препаративным синтетическим методам создания новых С–С связей ввиду низкой селективности и/или реакционной способности выбранных модельных субстратов. Наряду с реакцией (α -

гидрокси)алкилирования, основными конкурирующими реакциями в сверхкритических условиях оказались процессы безводородного гидрирования/гидрогенолиза алкенов с участием спиртов в качестве Н-доноров и реакция термической дегидратации новых спиртов, полученных в результате (α -гидрокси)алкилирования алкенов.

Среди спиртов наибольшую реакционную способность и наименьшую селективность продемонстрировал метанол, в реакциях с которым было получено большое структурное разнообразие типов продуктов. Наоборот, наибольшую селективность в реакции (α -гидрокси)алкилирования, но при этом низкую реакционную способность показал этанол. В реакциях с участием 2-пропанола значительный вклад ожидаемо вносили процессы безводородного гидрирования. Для алкенов повышенная реакционная способность была обнаружена у терминальных алифатических алкенов с максимально коротким углеродным остовом, а также у ароматических алкенов – стиролов. Определённую перспективу представляют превращения предшественников алкенов (третичные спирты или их простые эфиры), которые в СКУ претерпевают термическую реакцию элиминирования с образованием *in-situ* соответствующего алкена, сразу же вступающего в реакции (α -гидрокси)алкилирования с выбранным спиртом.

Детальный анализ компонентов каждой из реакционных смесей и последующий групповой анализ структурных типов продуктов позволил выявить общие закономерности изученной реакции в сверхкритических условиях. В ходе исследования были определены основные типы продуктов и конкурирующих реакций; проведена сравнительная оценка реакционной способности как выбранных алкенов, так и спиртов, и установлена взаимосвязь реакционной способности со строением.

Благодарности: исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21-13-00065 (<https://rscf.ru/project/21-13-00065/>).

Литература:

1. C.-C. Johansson Seechurn *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, *51*, 5062.
2. W. H. Urry *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, *75*, 250.
3. L. Shi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10836.
4. S.-Y. Zhang *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 8761.
5. Y. Meng *et al.*, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 7540.

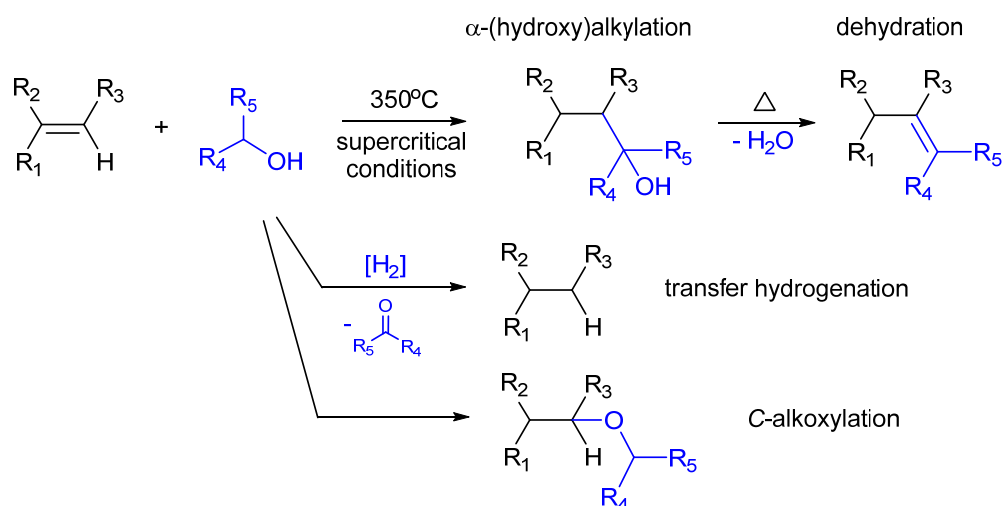
GENERAL ASPECTS OF (α -HYDROXY)ALKYLATION REACTION OF OLEFINS WITH
 SUPERCRITICAL ALCOHOLS

 Chibiryaev A.M., Kozhevnikov I.V., Martyanov O.N.

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia
kiv@catalysis.ru

In modern organic synthesis, the formation of new C–C bonds remains one of the effective strategies for the carbon chain elongation [1–2], therefore, researchers pay close attention to the development of these synthetic methods. The reaction of (α -hydroxy)alkylation of olefins with alcohols [3–5] should be considered from this perspective.

In the present study, an experimental study of (α -hydroxy)alkylation of olefins with lower alcohols (methanol, ethanol, 2-propanol) was carried out for alkenes of different structural types: a) aromatic olefins (styrene, α -methyl styrene, stilbene); b) aliphatic olefins – alicyclic (cyclohexene, cyclooctene) and aliphatic ones (1-hexene, 1-octene); c) hidden olefin+ precursors (*tert*-butyl alcohol, methyl *tert*-butyl ether). An alcoholic solution of olefin ($c = 0.1$ M) placed in sealed glass tube together with an internal standard was heated for 4 hours under supercritical conditions (350°C), after which the reaction mixtures were analyzed by GC–MS method.



The results demonstrated that the non-catalytic studied reaction of olefins (α -hydroxy)alkylation can only conditionally be attributed to preparative synthetic methods to form new C–C bonds due to the low selectivity and/or reactivity of the chosen model substrates. Along with the (α -hydroxy)alkylation reaction, the main competing processes under supercritical conditions were the hydrogenation/hydrogenolysis of olefins by alcohols as an H-donor and the thermal dehydration reaction of newly-formed alcohols obtained as a result of (α -hydroxy)alkylation.

Among the alcohols used, methanol demonstrated the highest reactivity and the lowest selectivity – a wide structural diversity of the product types was formed in reaction. On the contrary, ethanol showed the highest selectivity in the(α -hydroxy)alkylation reaction, but low reactivity. In reaction with 2-propanol, transfer hydrogenation processes were expected to give a significant contribution. For olefins, the increased reactivity was detected for terminal aliphatic alkenes with the shortest carbon backbone, as well as for aromatic olefins – styrenes. A certain perspective is found to be the reactions of olefin precursors (tertiary alcohols or their ethers), which underwent a thermal elimination reaction under supercritical conditions to form *in-situ* the corresponding olefin, which immediately participated in the further (α -hydroxy)alkylation reaction with a chosen alcohol.

A chemical composition analysis was done of each of the reaction mixtures and subsequent group analysis of the product structural types was made it possible to reveal the common patterns of the studied reaction under supercritical conditions. The study allowed us to identify the main types of both products and competing reactions; a comparative assessment of the reactivity of both chosen olefins and alcohols was carried out, and the relationship between reactivity and structure was established.

Acknowledgment: the research was supported by Russian Science Foundation (Project № 21-13-00065, <https://rscf.ru/en/project/21-13-00065/>).

References:

1. C.-C. Johansson Seechurn *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, *51*, 5062.
2. W. H. Urry *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, *75*, 250.
3. L. Shi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10836.
4. S.-Y. Zhang *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 8761.
5. Y. Meng *et al.*, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 7540.

ФОТОПРОМОТИРУЕМЫЕ ПРОЦЕССЫ НИТРОВАНИЯ АЛКАНОВ В СРЕДЕ
КОНДЕНСИРОВАННОГО CO₂

Жарков М.Н.¹, Иванов Р.Е.¹, Меркулов В.Г.^{1,2}, Будкова А.В.^{1,2}, Кучуров И.В.¹,

Турова О.В.¹, Злотин С.Г.¹

¹ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

E-mail: m.n.zharkov@gmail.com

Разработан новый метод функционализации алканов путем радикального нитрования УФ-активированным оксидом азота (IV) в среде сверхкритического диоксида углерода (ск-CO₂) без использования катализаторов. Метод позволяет в мягких условиях реакции преобразовывать эти неактивные субстраты в соответствующие нитраты и нитросоединения с выдающимися выходами, используя доступные реагенты (NO₂, O₂), при этом он характеризуется меньшими экологическими и технологическими сопутствующими рисками по сравнению с известными традиционными аналогами.

В результате серии экспериментов установлено, что циклические и ациклические субстраты требуют несколько разных условий реакции для получения достаточно высоких выходов соответствующих продуктов. Так, в бескислородных условиях (Процесс I) обычно получают смесь нитроалкана и алкилнитрата почти в равном соотношении. Введение кислорода (Процесс II) приводит к селективному получению алкилнитратов с высокими выходами (Схема 1). Выходы продуктов нитратов циклоалканов и нитроциклоалканов представлены в Таблице 1.

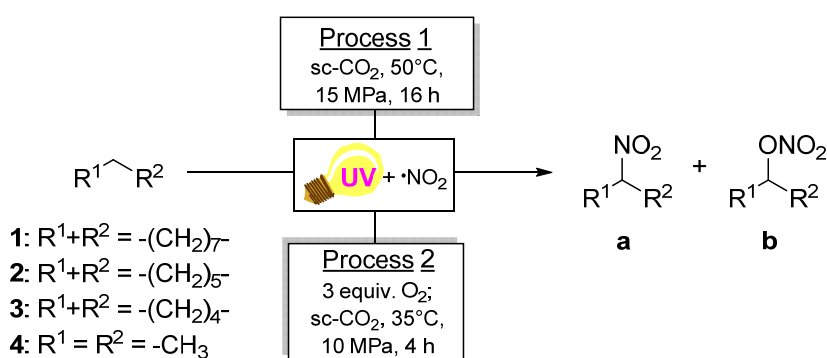


Схема 1. Процесс I и Процесс II для радикального нитрования алканов в среде ск-CO₂

Таблица 1. Сравнение выходов радикального нитрования алканов.

Продукты нитрования	1		2		3		4	
	a	b	a	b	a	b	a	b
Процесс I	25%	10%	20%	22%	19%	6%	n/a	n/a
Процесс II	2%	39%	7%	51%	6%	26%	3%	19%

С-функционализация пропана по предлагаемому способу оказалась наиболее сложной. В Процессе I этот субстрат практически не претерпевал никаких трансформаций. Только добавление кислорода в Процессе II позволило вовлечь **4** в реакцию (Таблица 1). При 50°C и 3 экв. кислорода **4b** был получен с выходом 17%, тогда как большой избыток NO₂ (до 4.4 экв.) обеспечил выход **4b** 19% и **4a** 3%

Полученные данные свидетельствуют о том, что использование кислорода при радикальном нитровании алканов NO₂ с УФ-облучением в среде ск-CO₂ изменяет состав продуктов, увеличивая выход нитратов. Но что более важно, добавление даже небольшого (0,25 экв.) количества этого реагента резко повышает конверсию даже устойчивых субстратов, таких как пропан (**4**). Этот эффект можно объяснить только изменением лимитирующей стадии процесса. Мы предполагаем, что в присутствии кислорода радикальные реакции могут протекать с участием $\cdot[\text{NO}_3]$ как существенно более активной частицы, чем $\cdot\text{NO}_2$.

Чтобы расширить спектр субстратов и открыть путь к ценным фармацевтическим препаратам, мы исследовали применимость предложенного метода для нитрования алканов с третичным атомом углерода на примере адамантана (**5**) и его производных (Схема 2). Было установлено, что сравнительно высокая реакционная способность таких субстратов позволяет отказаться от УФ-активации NO₂ для достижения сравнимых выходов нитро и нитроксипроизводных.

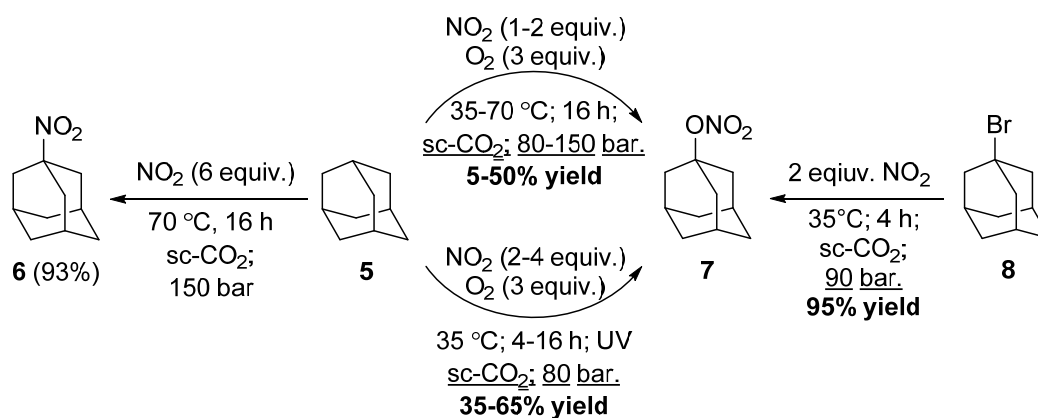


Схема 2. Нитрование третичных алканов и их производных оксидом азота (IV) в ск-CO₂

Нитрование бром производных алканов позволяет в мягких условиях получить алкилнитраты типа **7** с высокими выходами, что было продемонстрировано на примере 1-бромадамантана (**8**), а также дополнительно *трет*-бутил и *трет*-амил бромидов.

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

PHOTO-PROMOTED NITRATION OF ALKANE IN CONDENSED CO₂ MEDIA

Zharkov M.N.¹, Ivanov R.E.¹, Merkulov V.G.^{1,2}, Budkova A.V.^{1,2}, Kuchurov I.V.¹,
Turova O.V.¹, Zlotin S.G.¹

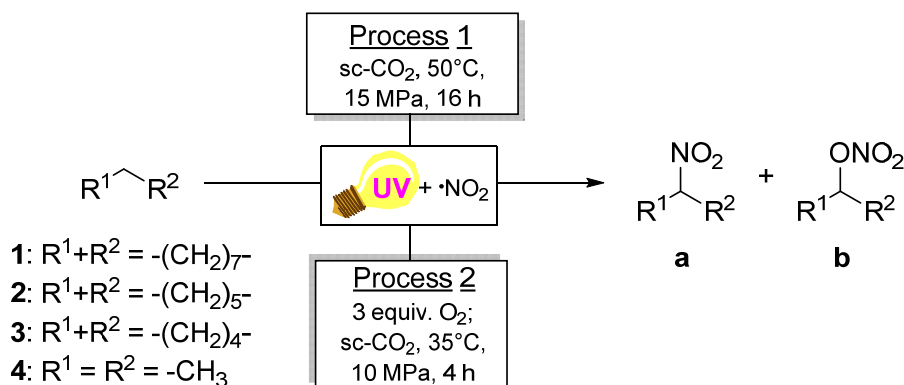
¹ N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS

² D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

E-mail: m.n.zharkov@gmail.com

A new method for the catalysts-free functionalization of alkanes by radical nitration with UV-activated nitric oxide (IV) in supercritical carbon dioxide (sc-CO₂) has been developed. The method allows to convert these inactive substrates into the corresponding nitrates and nitro compounds in outstanding yields under mild reaction conditions using available reagents (NO₂, O₂), while it is characterized by lower environmental and technological risks compared to known traditional analogues.

As a result of a series of experiments, it was found that cyclic and acyclic substrates require slightly different reaction conditions to obtain comparably high yields of the products. Thus, under the oxygen-free conditions (Process I), the mixture of nitroalkane and alkyl nitrate is usually obtained in almost equal proportions. The controlled introduction of oxygen (Process II) leads to the selective production of alkyl nitrates in high yields (Scheme 1). The product yields of cycloalkane nitrates and nitrocycloalkanes are presented in Table 1.



Scheme 1. Process I and Process II for radical nitration of alkanes in sc-CO₂ media

Table 1. Comparative yields of the radical nitration of alkanes.

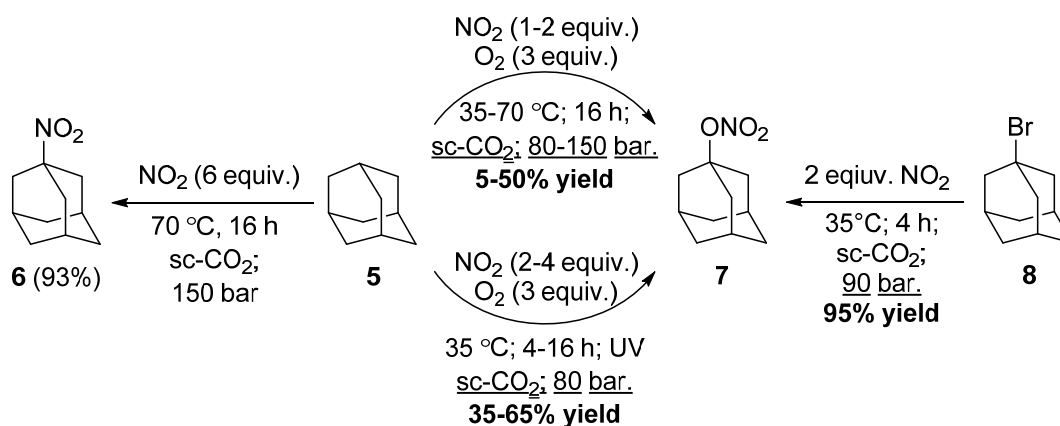
Nitration products	1		2		3		4	
	a	b	a	b	a	b	a	b
Process I	25%	10%	20%	22%	19%	6%	n/a	n/a
Process II	2%	39%	7%	51%	6%	26%	3%	19%

The C-functionalization of propane by the proposed method turned out to be the most difficult example. In Process I, this substrate practically did not undergo any transformations. Only the addition of oxygen in Process II allowed 4 to be involved in the reaction (Table 1). At

50°C and 3 equiv. oxygen **4b** was obtained with a yield of 17%, while a larger excess of NO₂ (up to 4.4 equiv.) provided the **4b** and **4a** in 19% and 3% yields correspondingly.

The obtained data indicate that the use of oxygen during the radical nitration of alkanes with UV-activated NO₂ in the sc-CO₂ media changes the composition of the products, increasing the yield of the nitrates. More importantly, the addition of even a small amount (0.25 eq.) of this reagent dramatically increases the conversion of even stable substrates such as propane (**4**). This effect can only be explained by a change in the limiting stage of the process. We assume that, in the presence of oxygen, radical reactions can proceed with the participation of ·[NO₃] as a substantially more active species than ·NO₂.

To expand the range of substrates and open the way to valuable pharmaceuticals, we investigated the applicability of the proposed method for the nitration of tertiary carbon alkanes using the example of adamantane (**5**) and its derivatives (Scheme 2). It was found that the relatively high reactivity of such substrates makes it possible to avoid UV activation of NO₂ in order to achieve comparable yields of the nitro and nitroxy derivatives.



Scheme 2. Nitration of tertiary alkanes and their derivatives by NO₂ in sc-CO₂ media

Nitration of *tert*-alkyl bromides makes it possible to obtain alkyl nitrates of type **7** in high yields under mild conditions, which was demonstrated on 1-bromoadamantane (**8**), as well as using *tert*-butyl and *tert*-amyl bromides as the auxiliary examples.

The work was supported by the Russian Science Foundation (project no. 23-73-00071).

УД-10

САМОКОНДЕНСАЦИЯ АЦЕТОНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ НА
СТАННАТЕ КАЛЬЦИЯ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

Н.В. Машенко^а, Ю.Д. Ивакин^б, Т.В. Богдан^{а,б}, С.Э. Богородский^а, А.Р. Саварец^{а,б},

В.И. Богдан^{а,б}

^а *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 47.*

^б *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический
факультет, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3*

E-mail: mnv2405@yandex.ru

Метастанат кальция CaSnO_3 , как и ряд других веществ со структурным типом перовскита, в последнее время активно изучается в связи с выявлением для него ряда интересных свойств, обеспечивающих широкое практическое применение. Станнат кальция обладает фотокаталитической активностью, предлагается в качестве материала анода для литий-ионных батарей, фоточувствительного элемента в датчиках, пигмента, антистатического покрытия. Нами было продемонстрированы каталитические свойства станната кальция в ходе альдольно-кетоновой конденсации ацетона в сверхкритических условиях [1-2].

В зависимости от способа синтеза соединения, образующиеся кристаллы обладают разной морфологией и размером, также часто присутствуют примеси (оксид олова, карбонат кальция, ортостаннат кальция). В результате синтеза CaSnO_3 прокаливанием $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ получены неоднозначные результаты по морфологии кристаллов в зависимости от температуры синтеза [1-2]. Единственный широкий пик на дифрактограмме продукта, прокаленного при 450°C , указывает на аморфное строение образца. При температуре кристаллизации 750°C индифференцирование отражений подтверждает ромбическую структуру типа перовскита. Активность рентгеноаморфного образца увеличилась в ходе альдольно-кетоновой конденсации ацетона в сверхкритических условиях, а структура стала более упорядоченной [2].

Целью данной работы было исследование каталитических свойств образцов станната кальция, полученных разными способами. В частности, провести сравнение морфологии и каталитических свойств образцов, полученных в термопаровых условиях и методом соосаждения.

Термопаровой синтез образцов проводился в контейнерах из корундовой керамики и нержавеющей стали при 350°- 400°С в течение 8-20 часов. В зависимости от способа обработки были получены образцы разной морфологии.

Синтез методом соосаждения проводили при комнатной температуре.

Образцы исследовали методами РФА, ПЭМ, СЭМ, БЭТ.

Каталитическая активность образцов отличалась в зависимости от способа приготовления.

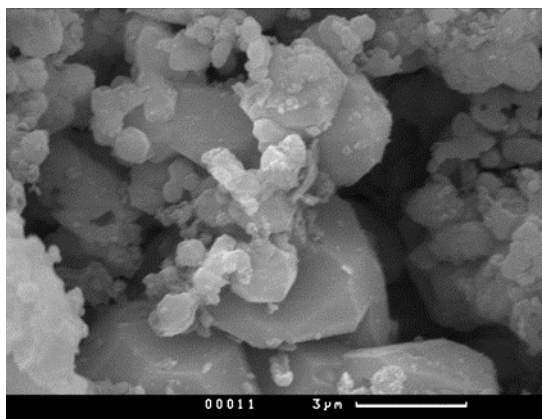
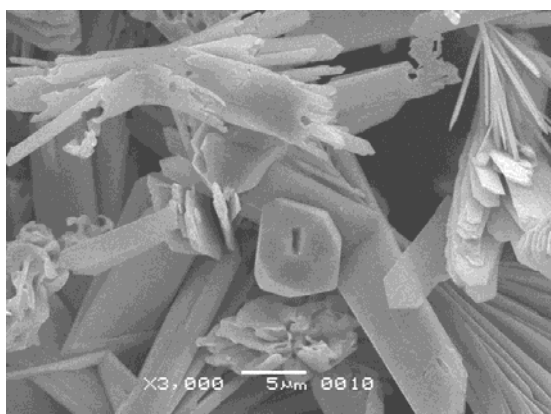


Рис. Микрофотографии СЭМ для образцов, приготовленных термопаровым синтезом.

1. Коклин А.Е., Хасянова Г.М., Глухов Л.М., Богдан В.И. Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 3. С. 488.
2. Богдан Т. В., Коклин А.Е., Мишин И.В., Мащенко Н.В., Смирнов А.В., Саварец А.Р., Богдан В.И. Изв. АН. Сер. хим. 2022. № 9. С. 1930.

OR-10

SELF-CONDENSATION OF ACETONE UNDER SUPERCRITICAL CONDITIONS ON CALCIUM STANNATE OF VARIOUS GENESIS

N.V. Mashchenko ^a, Yu.D. Ivakin ^b, T.V. Bogdan ^{a,b}, S.E. Bogorodsky ^a, A.R. Savarets ^{a,b}, V.I.
Bogdan ^{a,b}

^a *N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Russian Federation, 119991 Moscow, Leninsky Prospekt, 47.*

^b *Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Russian Federation, 119991
Moscow, Leninskie Gory, 1, p. 3*

E-mail: mnv2405@yandex.ru

Calcium metastannate CaSnO_3 , as well as a number of other substances with a structural type of perovskite, has recently been actively studied in connection with the identification of a number of interesting properties for it that provide wide practical application. Calcium stannate has photocatalytic activity, is offered as an anode material for lithium-ion batteries, a photosensitive element in sensors, a pigment, an antistatic coating. We have demonstrated the catalytic properties of calcium stannate during aldol-croton condensation of acetone under supercritical conditions [1-2].

Depending on the method of synthesis of the compound, the crystals formed have different morphology and size, and impurities are also often present (tin oxide, calcium carbonate, calcium orthostannate). As a result of the synthesis of CaSnO_3 by calcination of $\text{CaSn}(\text{OH})_6$, ambiguous results were obtained on crystal morphology depending on the synthesis temperature [1-2]. A single wide peak on the diffractogram of the product calcined at 450 °C indicates an amorphous structure of the sample. At a crystallization temperature of 750°C, the reflection indexing confirms the rhombic structure of the perovskite type. The activity of the X-ray amorphous sample increased during the aldol-croton condensation of acetone under supercritical conditions, and the structure became more ordered [2].

The purpose of this work was to study the catalytic properties of calcium stannate samples obtained by various methods. In particular, to compare the morphology and catalytic properties of samples obtained under thermocouple conditions and by co-deposition.

Thermocouple synthesis of samples was carried out in containers made of corundum ceramics and stainless steel at 350 °- 400 ° C for 8-20 hours. Depending on the processing method, samples of different morphologies were obtained.

Synthesis by co-deposition was carried out at room temperature.

The samples were examined by XRF, PAM, SAM, and BET methods.

The catalytic activity of the samples differed depending on the preparation method.

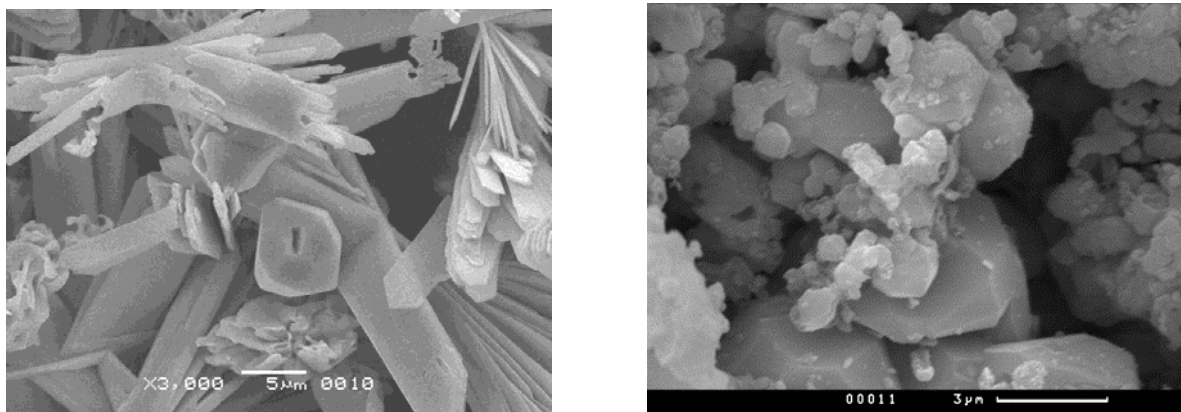


Fig. SEM micrographs for samples prepared by thermocouple synthesis.

1. Koklin A.E., Khasyanova G.M., Glukhov L.M., Bogdan V.I. *Izv. AN. Ser. chem.* 2017. No. 3. P. 488.
2. Bogdan T.V., Koklin A.E., Mishin I.V., Mashchenko N.V., Smirnov A.V., Savarets A.R., Bogdan V.I. *Izv. AN. Ser. chem.* 2022. No. 9. P. 1930.

ГИДРИРОВАНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА
НА ПРОМОТИРОВАННЫХ НАНЕСЕННЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХА.Е. Коклин¹, О.А. Ким^{1,2}, Т.В. Богдан^{1,2}, И.И. Мишанин^{1,2}, П.А. Чернавский^{1,2},В.И. Богдан^{1,2}¹ *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*² *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: koklin@ioc.ac.ru*

В настоящее время гидрирование диоксида углерода представляет значительный научный и практический интерес. С одной стороны, данный процесс рассматривают как способ уменьшения выбросов углекислого газа в атмосферу, с другой стороны – источник получения химически ценных веществ и компонентов моторных топлив. В докладе рассмотрены вопросы 1) влияния промотирующих добавок калия и хрома к железосодержащему катализатору на селективность реакций и 2) условия проведения процесса.

В гидрировании диоксида углерода были изучены катализаторы на основе железа (Fe, FeK, FeCr), нанесенные на синтетический углеродный носитель Сибунит. Реакционные параметры: температура 350, 400 °С, давление 1–85 атм., соотношение CO₂:H₂ = 1:1 и 1:2. При атмосферном давлении единственным продуктом на всех изученных катализаторах является монооксид углерода, образующийся по реакции водяного газа. При повышенном давлении катализаторы Fe/Сибунит и FeK/Сибунит способствуют протеканию процесса Фишера-Тропша с образованием углеводородов C₁–C₁₂, а катализаторы FeCr/Сибунит приводят к образованию преимущественно монооксида углерода. С увеличением содержания хрома количество образующихся углеводородов снижается. Так, если масс. соотношение Fe : Cr не превышает 5, селективность по СО близка к 100% как при атмосферном, так и при повышенном давлении. Углеводороды со значительными выходами получают на железных катализаторах непромотированных и промотированных калием (Fe/Сибунит, FeK/Сибунит). При этом образующиеся при гидрировании диоксида углерода углеводороды подчиняются распределению Андерсона-Шульца-Флори.

Использованные катализаторы изучены методами РФА, ПЭМ и *in situ* магнитометрии. Полученные данные показывают, что магнетит (Fe₃O₄) присутствует во всех катализаторах. На поверхности Fe- и FeK-катализаторов, помимо магнетита также

обнаружен карбид Хэгга ($\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$). Образование карбида железа установлено *in situ* магнитным методом. Карбид железа является активной фазой синтеза углеводородов. Образование карбида железа происходит как при активации, так и в процессе гидрирования CO_2 . Показано, что катализаторы FeCr/Сибунит содержат магнетит и хромит железа (FeCr_2O_4). Их низкая намагниченность свидетельствует, что происходит заметное формирование хромита железа. Наличие только оксидных фаз на поверхности FeCr-катализаторов способствует образованию монооксида углерода в качестве единственного продукта гидрирования CO_2 .

CARBON DIOXIDE HYDROGENATION
ON PROMOTED SUPPORTED IRON CATALYSTS

A.E. Koklin¹, O.A. Kim^{1,2}, T.V. Bogdan^{1,2}, I.I. Mishanin^{1,2}, P.A. Chernavskii^{1,2},
V.I. Bogdan^{1,2}

¹ *N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia*

² *Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia*

E-mail: koklin@ioc.ac.ru

At present, the hydrogenation of carbon dioxide presents a scientific and practical interest. On the one hand, this process is considered as a way to reduce carbon dioxide emissions into the atmosphere, on the other hand, it's a source of obtaining chemically valuable substances and components of motor fuels. The report considers 1) the effect of promoting additions of potassium and chromium to the iron-containing catalyst on the selectivity of reactions and 2) the conditions of the process.

Iron-based catalysts (Fe, FeK, FeCr) supported on a synthetic carbon carrier Sibunit were studied in the hydrogenation of carbon dioxide. Reaction parameters: temperature of 350, 400 °C, pressure of 1–85 atm., ratio CO₂:H₂ of 1:1 and 1:2. At atmospheric pressure, the only product on all studied catalysts is carbon monoxide formed by the water–gas shift reaction. At elevated pressure, the Fe/Sibunit and FeK/Sibunit catalysts promote the Fischer-Tropsch process with formation of C₁–C₁₂ hydrocarbons, while the FeCr/Sibunit catalysts lead to formation of mainly carbon monoxide. The amount of formed hydrocarbons decreases with an increase in chromium content. Thus, if the Fe : Cr mass ratio does not exceed 5, the CO selectivity is close to 100% at both atmospheric and elevated pressures. Hydrocarbons with significant yields are obtained on iron catalysts unpromoted and promoted with potassium (Fe/Sibunit, FeK/Sibunit). The hydrocarbons formed in the hydrogenation of carbon dioxide obey the Anderson-Schulz-Flory distribution.

The used catalysts were studied by XRD, SEM and *in situ* magnetometry. The obtained data show that magnetite (Fe₃O₄) is present in all catalysts. In addition to magnetite, Hagg carbide (χ -Fe₅C₂) was also detected on the surface of Fe- and FeK-catalysts. The formation of iron carbide was established *in situ* by the magnetic method. Iron carbide is the active phase of hydrocarbon synthesis. The formation of iron carbide occurs both during activation and in the process of CO₂ hydrogenation. It has been shown that the FeCr/Sibunit catalysts contain magnetite and iron chromite (FeCr₂O₄). Their low magnetization indicates that there is a noticeable formation of iron chromite. The presence of only oxide phases on the surface of FeCr-catalysts promotes the formation of carbon monoxide as the only product of CO₂ hydrogenation.

УД-12

ПОЛИМЕРСТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ГИДРИРОВАНИЯ
АРОМАТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ДОКРИТИЧЕСКОМ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ
ГЕКСАНЕ

Быков А.В., Демиденко Г.Н., Никошвили Л.Ж., Пинюкова А.О.

Тверской государственной технической университет, г. Тверь

bykovav@yandex.ru

Более девяноста процентов химических производств включают в своих технологических процессах каталитические стадии. Один из широко востребованных типов каталитических реакций - гидрирование, в том числе гидрирование ароматических субстратов, востребованное в тонком органическом синтезе, синтезе мономеров производства капролактама и других полимеров, в синтезе химических доноров водорода.

В работе исследовано поведение каталитической системы на основе платины, стабилизированной в порошке стирол-дивинилбензольного сополимера MN100 в реакции гидрирования бензола, а также нафталина в среде докритического и сверхкритического гексана.

Каталитическая система до и после реакции изучена методами инфракрасной спектроскопии диффузного отражения, рентгенофотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, термогравиметрии, низкотемпературной адсорбции азота. Состав катализата установлен с применением газовой хромато-масс-спектрометрии.

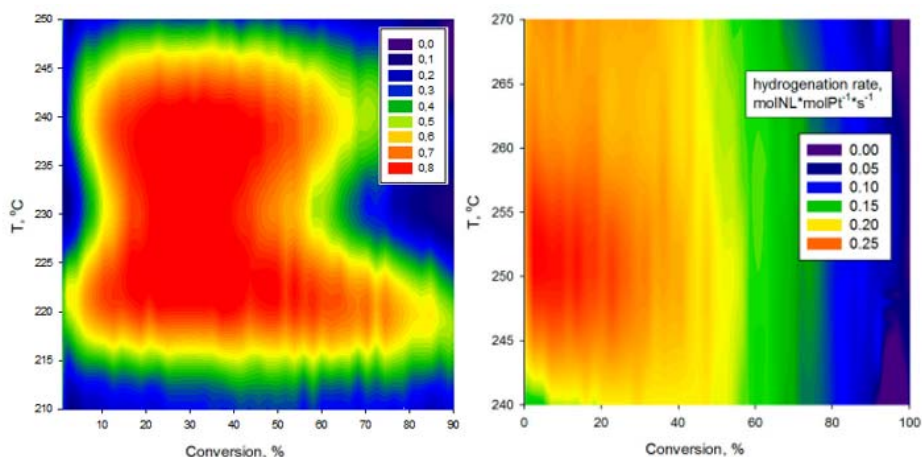


Рис. Зависимость мгновенной приведенной скорости гидрирования от конверсии субстрата и температуры в среде гексана для а) бензола, б) нафталина

Кроме того, показано, что каталитическая система способна вести жидкофазный процесс гидрирования бензола в массе без растворителя с высокой скоростью.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00090.

OR-12

POLYMERSTABILIZED CATALYTIC SYSTEMS FOR HYDROGENATION OF
AROMATICS IN SUB- AND SUPERCRITICAL HEXANE

Bykov A.V., Demidenko G.N., Nikoshvili L.Zh., Pinyukova A.O.

Tver State Technical University, Tver

bykovav@yandex.ru

Over 90 % of chemical industries include the catalytic stages in the technological processes. Hydrogenation including the hydrogenation of aromatic substrates is one of the widely demanded types of catalytic reactions. The products of aromatic hydrogenation are widely used in fine organic synthesis, synthesis of caprolactam monomers and other polymers, as well as the chemical hydrogen donors.

In this work, the behavior of a catalytic system based on platinum stabilized in a powder of styrene-divinylbenzene copolymer MN100 in the hydrogenation reaction of benzene and naphthalene in the medium of subcritical and supercritical hexane is investigated.

The catalytic system before and after the reaction was studied by diffuse reflection infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, transmission electron microscopy, thermogravimetry, low-temperature nitrogen physisorption. The composition of the catalyzate was determined using gas chromatography mass spectrometry.

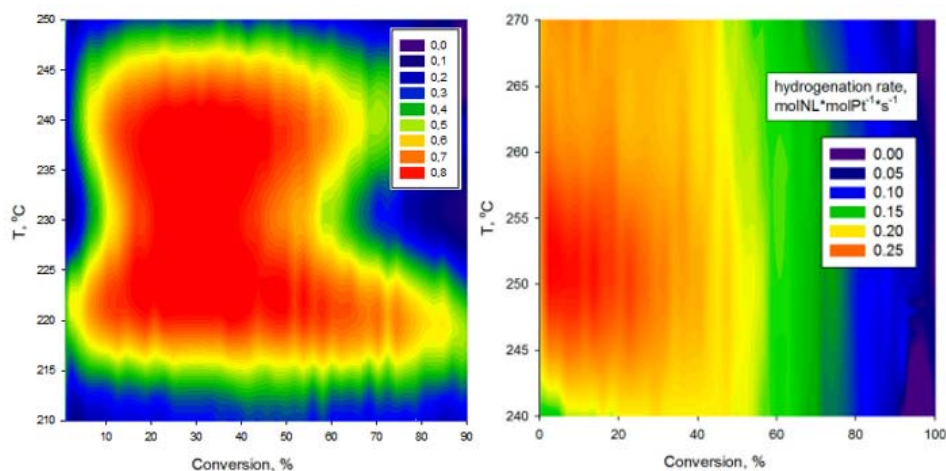


Fig. Dependence of instantaneous related rate of hydrogenation on the substrate conversion and temperature in the hexane medium for a) benzene, b) naphthalene

It was shown that the catalytic system used is able to enhance the liquid-phase process of hydrogenation.

The work is financially supported by the Russian Science Foundation grant № 23-23-00090.

УД-13

ИЗВЛЕЧЕНИЕ БИОАКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ГРИБА *INONOTUS OBLIQUUS* С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО ЭКСТРАКЦИОННОГО ПРОЦЕССА

Л.Ю. Яруллин, Т.Р. Ахметзянов, В.Ф. Хайрутдинов, Л.Ю. Сабирова, Ф.Р. Габитов,
С.А. Коваленко

ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия.

yarul.lenar@gmail.com

С использованием в качестве лечебных средств медикаментов, полученных с помощью химического синтеза, а в последние годы – биотехнологий и генной инженерии, интерес к фитотерапии не только не иссякает, а даже усиливается. Одним из эффективных представителей народной медицины является гриб чага (*inonotus obliquus*). В фитотерапии чага в основном используется в виде чая или настоя в различных странах (Россия, Китай, страны Балтии, Канада и т.д.) как средство для профилактики и лечения различных заболеваний, включая желудочно-кишечные расстройства, сердечно - сосудистые заболевания, рак, туберкулез и диабет.

Водные извлечения гриба чаги широко применяются в косметике и медицине, в том числе для профилактики и лечения онкологических заболеваний различной этиологии. Российские ученые Государственного научного центра (ГНЦ) вирусологии и биотехнологии "Вектор" Роспотребнадзора установили, что водный экстракт "березового гриба" подавляет развитие коронавируса SARS-CoV-2. По результатам исследования, проведенного с клеточной культурой, экстракт чаги показал высокую ингибирующую активность в отношении SARS-CoV-2. А поскольку чага обладает выраженным защитным действием и низкой токсичностью, можно говорить о перспективности создания на ее основе противовирусных препаратов.

В традиционных методах экстракции растительного сырья применяются различного рода растворители, однако органические растворители сравнительно узко специфичны и не всегда обеспечивают извлечение из сырья полного комплекса биологически активных соединений. Более того, при этом всегда возникает проблема отделения от экстракта остатков растворителя, причем технологические параметры этого процесса зачастую таковы, что могут привести к частичному или даже полному разрушению некоторых компонентов экстракта, что, в свою очередь, обуславливает изменение не только состава, но свойств выделенного экстракта.

Среди методов, использовавшихся за последнее десятилетие, метод СКФ (сверхкритическая флюидная) экстракция зарекомендовал себя как технология, эффективная для извлечения как полярных, так и неполярных соединений из различных растительных матриц. В настоящее время этот метод, в котором используется растворитель в сверхкритическом флюидном состоянии, является перспективным и экологичным способом извлечения ценных компонентов растительного сырья.

Существующие на сегодняшний день традиционные методы экстракции природных биоактивных соединений из гриба чаги, основанные на различных растворителях, хорошо изучены, что нельзя сказать про метод СКФ экстракции сверхкритическим диоксидом углерода.

Целью данной работы является осуществление СКФ экстракции биоактивных соединений из гриба чаги, в том числе с использованием в качестве соразтворителя этанола, определение количественного состава фенолов, флавоноидов и терпеноидов при различных параметрах давления и температуры, а также реализация процесса экстракции на промышленной экстракционной установке.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10129, <https://rscf.ru/project/22-79-10129/>.

OR-13

EXTRACTING BIOACTIVE COMPOUNDS FROM AN INONOTUS OBLIQUE MUSHROOM USING A SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION PROCESS

L.Yu. Yarullin, T.R. Akhmetzyanov, V.F. Khayrutdinov, L.Yu. Sabirova, F.R. Gabitov, S.A. Kovalenko

Department of General Chemical Technology. Kazan National Research Technological Universit. Kazan. Russia
yarul.lenar@gmail.com

Using drugs obtained using chemical synthesis as therapeutic agents, and in recent years, biotechnologies and genetic engineering, interest in herbal medicine not only does not dry out, but even intensify. One of the effective representatives of traditional medicine is the mushroom of Chaga (Inonotus Oblique). In the phytotherapy of chaga, it is mainly used in the form of tea or infusion in various countries (Russia, China, Baltic countries, Canada, etc.) as a means for the prevention and treatment of various diseases, including gastrointestinal disorders, cardiovascular diseases, cancer, tuberculosis and diabetes.

Copy mushrooms are widely used in cosmetics and medicine, including for the prevention and treatment of cancer diseases of various etiologies. Russian scientists of the State Scientific Center (HMC) of virology and biotechnology "Vector" of Rospotrebnadzor found that the water extract "Birch mushroom" suppresses the development of the coronavirus SARS-COV-2. According to the results of a study conducted with cell culture, Chaga extract showed high inhibitory activity against SARS-COV-2. And since the chaga has a pronounced protective effect and low toxicity, we can talk about the prospect of creating antiviral drugs on its basis.

In traditional methods of extraction of plant materials, various kinds of solvents are used, however, organic solvents are relatively narrowly specific and do not always ensure the extraction of a full complex of biologically active compounds from raw materials. Moreover, the problem of separation from the extract of solvent residues always arises, and the technological parameters of this process are often such that they can lead to partial or even the complete destruction of some components of the extract, which, in turn, determines not only the composition, but the properties of the allocated extract.

Among the methods used over the past decade, the ICF method (supercritical fluid) extraction has established itself as a technology that is effective for extracting both polar and non-polar compounds from various plant matrices. Currently, this method, which uses a solvent in a supercritical fluid state, is a promising and environmentally friendly way to extract valuable components of plant raw materials.

The existing traditional methods for the extraction of natural bioactive compounds from the chaga mushroom, based on various solvents, have been well studied, which cannot be said about the method of UCF extraction by supercritical carbon dioxide.

The aim of this work is the implementation of the SKF extraction of bioactive compounds from the chaga mushroom, including using ethanol as a liner, determination of the quantitative composition of phenols, flavonoids and terpenoids at various pressure and temperature parameters, as well as the implementation of the extraction process on industrial extraction installation.

The study was carried out at the expense of the grant of the Russian Scientific Fund № 22-79-10129, <https://rscf.ru/project/22-79-10129/>.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ПАРАМАГНИТНОГО
ЗОНДА DPI ИЗ ПЛЕНОК ПОЛИ-D,L-ЛАКТИДА С КОНТРОЛИРУЕМОЙ ЛОКАЛЬНОЙ
КИСЛОТНОСТЬЮ ВНУТРИ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

Т.А. Иванова, Е.Н. Голубева, Н.Ю. Игнатъева, М.Я. Мельников

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

Tatianaivanovamsu@gmail.com

Перспективным направлением биомедицины является создание полимерных форм на основе алифатических полиэфиров, допированных биологически активными соединениями (БАС). Изделия из полиэфиров используются в качестве временных протезов, раневых покрытий, конструкций для контролируемой доставки лекарств. Введение БАС в полимерную матрицу осуществляется для предотвращения воспалительных процессов и стимуляции роста тканей. Одним из способов создания полимерных конструкций является вспенивание и импрегнация полимеров в среде сверхкритического CO₂. Он позволяет варьировать характеристики получаемых матриц за счет изменения параметров СКФ процесса и выбора разных по физиологическому действию БАС. Кинетические закономерности высвобождения БАС и деградации полимера являются наиболее важными характеристиками матрицы. В водных растворах полилактиды подвергается автокаталитической деградации, катализируемой кислотами и основаниями, с образованием олигомеров молочной кислоты. Этот процесс приводит к изменениям кинетических закономерностей высвобождения зонда из матрицы, деградации полимера и частичной потере биологической активности зонда в кислой среде внутри матриц. Именно поэтому необходимо контролировать pH внутри заполненных жидкостью пор полимерной конструкции на протяжении ее набухания и гидролиза.

В настоящей работе поли-D,L-лактид (PDLLA) был импрегнирован в среде скCO₂ pH-чувствительным парамагнитным зондом 5,5-диметил-4-(диметиламино)-2-этил-2-пиридин-4-ил-2,5-дигидро-1H-имидазол-1-оксидом (DPI) (Рис.1). Из измельченных матриц были спрессованы пленки толщиной 110, 130, 160 мкм. При помощи дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) было установлено, что T_g для порошка PDLLA до СКФ обработки и T_g сухой пленки различаются и составляют 41 °С и 38.5 °С соответственно. Использование DPI в качестве допанта позволило установить кинетические закономерности высвобождения зонда из пленок разной толщины, локальную кислотность и подвижность зонда, а также измерять количество зонда внутри

пленок на протяжении их деградации при помощи спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

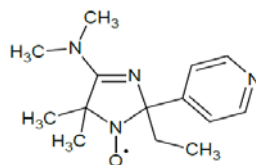


Рис. 1. pH-чувствительный зонд DPI.

Высвобождение DPI из пленок PDLLA в фосфатный буферный раствор (PBS), pH=7.4 (*in vitro*) начинается после образования внутри объема полимера пор, заполненных жидкостью. Это коррелирует с появлением сигнала в спектре ЭПР пленки, соответствующего быстровращающимся частицам и преобладающего после 10 дней. Образование пор происходит в результате набухания полимера и гидролиза его цепей, который может катализироваться основным DPI или концевыми карбоксильными группами полимера. Обе гипотезы согласуются со значением pH<2 в жидкости, заполняющей поры, на протяжении всего процесса. Скорость высвобождения DPI из пленки не зависит от времени для всех толщин. Более тонкие пленки характеризуются более высокой скоростью высвобождения. Известно, что высвобождение низкомолекулярных частиц из полилактидных матриц может протекать в несколько этапов, таких как начальное резкое высвобождение зонда, период индукции с последующим ускорением [1]. В случае DPI высвобождение зонда после короткого периода индукции, длительность которого тем меньше, чем меньше толщина пленки, протекает с постоянной скоростью вплоть до глубин 80%. Наблюдаемая зависимость может объясняться геометрическими параметрами частиц, образующихся при гидролизе. Дважды протонированные формы зонда могут взаимодействовать с двумя противоионами, образованными олигомерами молочной кислоты. Растворимая форма олигомеров может включать до 8 мономерных звеньев [2], Диффузия такой объемной ионной пары может происходить по другому механизму по сравнению с малым нитроксильным зондом TEMPOL [1]. Высвобождение зонда, не зависящее от времени, предпочтительно при использовании систем для контролируемой доставки лекарств.

[1] Chumakova, N.A.; Golubeva, E.N. et al. *Polymers (Basel)*. **2020**, *12*, 1–21.

[2] de Jong, S.J.; Arias, E.R. et al. *Polymer (Guildf)*. **2001**, *42*, 2795–2802.

KINETIC PATTERNS OF PARAMAGNETIC PROBE DPI RELEASE FROM
POLY-D,L-LACTIDE FILMS WITH CONTROLLED LOCAL ACIDITY INSIDE THE
POLYMER MATRIX

T.A. Ivanova, E.N. Golubeva, N.Yu. Ignatieva, M.Ya. Melnikov

Lomonosov Moscow State University, Chemical Department, Moscow

Tatianaivanovamsu@gmail.com

A promising direction in biomedicine is the creation of polymeric forms based on aliphatic polyesters doped with biologically active compounds (BAS). Polyester products are used as temporary prostheses, wound dressings, structures for controlled drug delivery. The introduction of BAS into the polymer matrix is carried out to prevent inflammatory processes and stimulate tissue growth. One of the ways to create polymer structures is foaming and impregnation of polymers in supercritical CO₂ medium. It allows varying characteristics of the obtained matrices by changing parameters of the SCF process and choosing BAS with different physiological effects. The kinetic patterns of BAS release and polymer degradation are the most important characteristics of a matrix. In aqueous solutions, polylactides undergo autocatalytic degradation catalyzed by acids and bases to form lactic acid oligomers. This process leads to changes in kinetic patterns of a probe release from the matrix, degradation of the polymer, and partial loss of the biological activity of the probe in an acidic environment inside the matrices. That is why it is necessary to control the pH inside liquid-filled pores of the polymer structure during its swelling and hydrolysis.

In the present work, poly-D,L-lactide (PDLLA) was impregnated in scCO₂ medium with pH-sensitive paramagnetic probe 5,5-dimethyl-4-(dimethylamino)-2-ethyl-2-pyridin-4-yl-2,5-dihydro-1H-imidazole-1-oxyl (DPI) (Fig. 1). Films with a thickness of 110, 130, and 160 μm were pressed from crushed matrices. Using differential scanning calorimetry (DSC), it was found that the T_g of the PDLLA powder before SCF treatment and T_g of the dry film differ and turn out 41°C and 38.5°C, respectively. The use of DPI as a dopant made it possible to establish the kinetic patterns of probe release from films of different thicknesses, the local acidity and mobility of the probe, and to measure the amount of probe inside the films during their degradation using electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy.

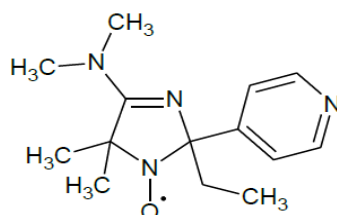


Figure 1. pH-sensitive probe DPI.

The DPI release from PDLLA films into phosphate buffer solution (PBS), pH=7.4 (*in vitro*) begins after the formation of liquid-filled pores inside the polymer volume. This correlates with the appearance of a signal in the EPR spectrum of the film, which corresponds to rapidly rotating particles and dominates after 10 days. Pore formation occurs as a result of swelling of the polymer and hydrolysis of its chains, which can be catalyzed by the basic DPI or terminal carboxyl groups of the polymer. Both hypotheses are consistent with pH<2 in the pore-filling fluid throughout the entire process. The DPI release rate from the film is independent on time for all thicknesses. Thinner films are characterized by a higher release rate. It is known that the release of low molecular weight particles from polylactide matrices can proceed in several stages, such as the initial sharp release of the probe, the induction period, followed by acceleration [1]. In the case of DPI, the release of the probe after a short induction period, the duration of which is shorter, the less is the film thickness, proceeds at a constant rate up to depths of 80%. The observed dependence can be explained by the geometric parameters of the particles formed during hydrolysis. The doubly protonated forms of the probe can interact with two counterions formed by lactic acid oligomers. The soluble form of oligomers can include up to 8 monomeric units [2]. Diffusion of such a bulky ion pair can occur according to a different mechanism compared to the small nitroxide probe TEMPOL [1]. Time-independent probe release is preferred when using controlled drug delivery systems.

[1] Chumakova, N.A.; Golubeva, E.N. et al. *Polymers (Basel)*. **2020**, *12*, 1–21.

[2] de Jong, S.J.; Arias, E.R. et al. *Polymer (Guildf)*. **2001**, *42*, 2795–2802.

РОЛЬ ПАРАМЕТРА КРИЧЕВСКОГО В ИССЛЕДОВАНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ
ТОЧКИ ЧИСТОГО РАСТВОРИТЕЛЯ. ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ
ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Абдулагатов И.М.

*Дагестанский Государственный Университет, Махачкала, Дагестан, Россия;
Институт Проблем Геотермии и Возобновляемой Энергии ОИВТ РАН, Махачкала,
Дагестан, Россия;*

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

E-mail: ilmutdina@gmail.com

Параметр Кричевского играет ключевую роль в термодинамике околоскритических растворов, в частности, определяет поведение всех термодинамических свойств разбавленных растворов вблизи критической точки (КТ) чистого растворителя. Термодинамические свойства бесконечно разбавленных растворов вблизи КТ растворителя полностью определяются поведением критических линий (начальным наклоном критических кривых, (dT_C/dx) и (dP_C/dx) , при $x \rightarrow 0$) или параметром Кричевского. В докладе рассматривается связь поведения критических кривых с параметром Кричевского и другими термодинамическими свойствами разбавленных растворов вблизи КТ чистого растворителя. Также обсуждается роль данных о критических свойствах в изучении скейлингового поведения термодинамических свойств бесконечно разбавленных растворов вблизи КТ чистого растворителя. Параметр

Кричевского определяется как производная давления по концентрации, $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T_c, V_c}$, вычисленной в КТ чистого растворителя (например, H_2O и CO_2). С использованием понятия параметра Кричевского дано описание термодинамического поведения

разбавленных околоскритических растворов на основе производной $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{VT}$, или функции

Кричевского, $J = \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{TV} = -\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial x}\right)$, где A – свободная энергия Гельмгольца. Парциальные

молярные свойства $(\bar{V}_2^\infty, \bar{H}_2^\infty, \bar{C}_{P2}^\infty)$, константа Генри, константа равновесия и растворимость в напрямую связаны с параметром Кричевского и поведением критических

кривых. Структурные свойства (прямые C_{ij} и полные H_{ij} корреляционные интегралы и

размеры кластеров, N_{exc}^{∞}) бесконечно разбавленных смесей также напрямую связаны с параметром Кричевского и поведением критических кривых. Термодинамическое поведение разбавленных смесей чрезвычайно важно для понимания молекулярных взаимодействий растворенного вещества и растворителя, и микроскопической структуры растворов вблизи критической точки. Функция Кричевского связана с полным интегралом

корреляционной функции (TCFI) соотношением $J = \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{TV}^{\infty} = \frac{\rho(H_{11} - H_{12})}{K_T}$, где H_{11} и H_{12}

TCFI, определяемые как $H_{ij} = \int h_{ij}(r)dr$; $h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1$ полная корреляционная функция

для i-j парных взаимодействий; $g_{ij}(r)$ – функция радиального распределения; и

$H_{11} = (K_T RT) - \rho^{-1}$ – TCFI для взаимодействий i-i пар (молекулы чистого растворителя);

K_T и ρ – изотермическая сжимаемость и плотность чистого растворителя, соответственно.

В терминах прямой корреляционной функции для i-j парных взаимодействий функция

Кричевского J определяется как $J = RT\rho^2(C_{11} - C_{12})$, где C_{11} и C_{12} - интегралы прямых

корреляционных функций (DCFI) определяемые как $C_{ij} = \int c_{ij}(r)dr$ и

$(1 - \rho C_{11}) = (\rho K_T RT)^{-1}$ для i-i парные взаимодействия (молекул чистого растворителя).

Функция Кричевского определяет также структурные свойства бесконечно разбавленных

растворов, а именно, избыточное число молекул растворителя N_{exc}^{∞} (структурный параметр)

вокруг бесконечно разбавленного растворяемого вещества относительно к числу вокруг

любой другой молекулы растворителя в объеме $N_{exc}^{\infty} = -K_T \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{TV}^{\infty}$, где

$$N_{exc}^{\infty} = 4\pi\rho \int_0^{R_{shell}} [g_{12}(r) - g_{11}(r)]r^2 dr$$

определение избыточного числа молекул растворителя

вокруг молекул растворенного вещества. Используя имеющиеся данные о критических

линиях бинарных смесей, одним компонентом которых является вода или углекислый газ

(CO₂+н-алкан, CO₂+спирт, H₂O+н-алкан, и др.), рассчитаны значения параметра

Кричевского. Знак параметра Кричевского определяет эффективность использования

растворителя для СКФ экстракционных процессов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-

10129, <https://rscf.ru/project/22-79-10129/>

THE ROLE OF THE KRICHEVSKY PARAMETER IN STUDY OF THE
THERMODYNAMIC PROPERTIES OF INFINITELY DILUTE SOLUTIONS NEAR THE
CRITICAL POINT OF A PURE SOLVENT. APPLICATION FOR SUPERCRITICAL
EXTRACTION PROCESSES

Abdulagatov I.M.

*Department of Physical and Organic Chemistry, Dagestan State University, Makhachkala,
Russia*

*Department of Thermophysics, Geothermal and Renewal Energy Institute of the High-
Temperature Joint Institute of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia*

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

E-mail: ilmutdina@gmail.com

The Krichevsky parameter governs all of the thermodynamic properties of a solute in the vicinity of the critical properties of a pure solvent (H₂O and CO₂). The Krichevsky parameter plays a crucial role in near-critical solution thermodynamics. The thermodynamic properties of infinitely dilute mixtures near the critical point of the solvent (water or carbon dioxide) are completely determined by the critical lines behavior (initial slope of the critical curves, (dT_c / dx) and (dP_c / dx) at $x \rightarrow 0$) or the Krichevsky parameter which is determined by the initial slopes of the critical properties curves. The relation of the critical curves data with the Krichevsky parameter and other thermodynamic properties of the dilute mixtures near the critical point of pure solvent were discussed. The role of the critical property data (critical curves behavior) in study of the thermodynamic properties (scaling) behavior of infinitely dilute mixtures near the critical points of pure solvent (carbon dioxide and water) was also discussed. In general, the thermodynamic behavior of infinitely dilute mixtures near the solvent's critical point can be completely characterized by the so-called Krichevsky parameter which is equal to

the derivative $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T_c, V_c}^{\infty}$ calculated at the critical point of pure solvent (H₂O and CO₂, for

example). Using the concept of the Krichevsky parameter, a description of thermodynamic

behavior of dilute near-critical solutions based on the derivative $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{VT}^{\infty}$, or Krichevsky function,

$J = \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{TV}^{\infty} = -\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial x}\right)^{\infty}$, where A is the Helmholtz free energy is provided. Partial molar

properties ($\bar{V}_2^{\infty}, \bar{H}_2^{\infty}, \bar{C}_{p2}^{\infty}$), Henry's constant, distribution equilibrium constant, and the solubility are directly related with the Krichevsky parameter and critical curves behavior. The structural

(direct, C_{ij} , and total, H_{ij} , correlation integrals and cluster's size, N_{exc}^{∞}) properties of infinite dilution mixtures are also directly related with the Krichevsky parameter and critical curves behavior. Thermodynamic behavior of dilute mixtures is extremely important for the understanding of solute and solvent molecular interactions and the microscopic structure of solutions near the critical point. The Krichevsky function is related with the total correlation function integral (TCFI) as $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{TV}^{\infty} = \frac{\rho(H_{11} - H_{12})}{K_T}$, where H_{11} and H_{12} are the TCFI defined as $H_{ij} = \int h_{ij}(r)dr$; $h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1$ is the total correlation function for i - j pair interactions; $g_{ij}(r)$ is the radial distribution function; and $H_{11} = (K_T RT) - \rho^{-1}$ is the TCFI for i - i pair (pure solvent molecules) interactions; K_T and ρ are the isothermal compressibility and density of pure solvent, respectively. In terms of the direct correlation function, $c_{ij}(r)$, for i - j pair interactions, the Krichevsky function J is defined as

$$J = RT\rho^2(C_{11} - C_{12})$$

where C_{11} and C_{12} are the direct correlation function integrals (DCFI) defined as $C_{ij} = \int c_{ij}(r)dr$; and $(1 - \rho C_{11}) = (\rho K_T RT)^{-1}$ is the DCFI for i - i (pure solvent molecules) pair interactions. The Krichevsky function defines the structural properties of infinite dilute mixtures, namely, the excess number of solvent molecules N_{exc}^{∞} (structural parameter) around the infinitely dilute solute relative to that number around any other solvent molecule as

$$N_{exc}^{\infty} = -K_T \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{TV}^{\infty},$$

where $N_{exc}^{\infty} = 4\pi\rho \int_0^{R_{shell}} [g_{12}(r) - g_{11}(r)]r^2 dr$, is the definition of the excess number of solvent molecules surrounding the molecule of the solute. Using the reported critical curve data for carbon dioxide and water containing binary mixture the values of the Krichevsky parameter have been calculated (CO₂+n-alkanes, CO₂+alcohols, H₂O+n-alkanes, etc.).

The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-79-10129, <https://rscf.ru/en/project/22-79-10129/>.

КОЛЛЕКТИВНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ЖИДКОСТЯХ: ЛИНИЯ ФРЕНКЕЛЯ И
АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕЮ.Д. Фоми^н, В.Н. Рыжов, В.В. Бражкин, Е.Е. Тареева, Е.Н. Циок*Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, г. Москва, г. Троицк,**Калужское шоссе, стр. 14**fomin314@mail.ru*

Поведение коллективных возбуждений (фононов) играет большую роль в физике твёрдого тела. Однако не меньшую роль фононы играют и в жидкостях, что до сих пор не до конца оценено [1]. В последнее время были разработаны экспериментальные методы изучения фононов в жидкостях и были проведены измерения спектров возбуждений в ряде веществ, в первую очередь в расплавленных металлах [2].

В ряде работ было предложено, что область существования флюида может быть разделена на «твёрдоподобную» и «газоподобную» [3], при этом линия раздела, называемая линией Френкеля, определяется по поведению коллективных возбуждений: ниже линии Френкеля (ближе к линии плавления) в жидкости наблюдаются поперечные возбуждения и положительная дисперсия звука, а выше линии Френкеля – нет [4]. Это подчёркивает важность изучения поведения дисперсионных кривых в жидкостях при различных термодинамических условиях, что на данный момент сделано недостаточно подробно. Тем не менее, можно отметить ряд простых правил, например, то, что частота возбуждений при заданном волновом векторе увеличивается при изохорическом нагреве. Однако, в ряде работ было показано, что эти правила могут нарушаться [5,6].

В настоящем докладе рассматриваются основные тенденции в поведении коллективных колебаний в жидкостях в зависимости от термодинамических условий. Рассматривается изменение частоты колебаний при движении вдоль различных траекторий в пространстве термодинамических переменных (изотермы, изобары и изохоры).

Работа поддержана грантом РФФИ № 19-12-00111, <https://rscf.ru/project/19-12-00111>.

[1] K. Trachenko and V. V. Brazhkin *Rep. Prog. Phys.* **79** 016502 (2016).

[2] S. Hosokawa *et al.* *Phys.: Condens. Matter* **27** 194104 2015

[3] V.V. Brazhkin, *et al.*, *Physics-Uspekhi* **55** 1061 (2012).

[4] Yu D Fomin *et al* *J. Phys.: Condens. Matter* **30** 134003 (2018)

[5] Y.D. Fomin *et al.* / *Journal of Molecular Liquids* **287**, 110992 (2019)

[6] Yu. D. Fomin, E.N. Tsiok, V.N. Ryzhov and V.V. Brazhkin *Fluid Phase Equilibria* **498** (2019) 45e50 (2019).

COLLECTIVE EXCITATIONS IN LIQUIDS: THE FRENKEL LINE AND ANOMALOUS BEHAVIOR

Yu. D. Fomin, E.N. Tsiok, V.N. Ryzhov and V.V. Brazhkin

Institute for High Pressure Physics RAS, 108840 Moscow, Troitsk, Kaluzhskoe shosse, 14

The behavior of collective excitations (phonons) plays an important role in solid state physics. However, phonons play an equally important role in liquids, which has not yet been fully evaluated [1]. Recently, experimental methods for studying phonons in liquids have been developed, and excitation spectra have been measured in a number of substances, primarily in molten metals [2].

In a number of works, it was proposed that the region of fluid existence can be divided into “solid-like” and “gas-like” [3], while the dividing line, called the Frenkel line, is determined by the behavior of collective excitations: below the Frenkel line (closer to the melting line) in liquid, transverse excitations and positive dispersion of sound are observed, but above the Frenkel line - no [4]. This emphasizes the importance of studying the behavior of dispersion curves in liquids under various thermodynamic conditions, which has not been done in sufficient detail so far. Nevertheless, a number of simple rules can be noted, for example, that the frequency of excitations for a given wave vector increases with isochoric heating. However, in a number of works it was shown that these rules can be violated [5,6].

This report discusses the main trends in the behavior of collective oscillations in liquids depending on thermodynamic conditions. We consider the change in the frequency of oscillations when moving along various trajectories in the space of thermodynamic variables (isotherms, isobars and isochores).

This work was supported by RSF grant no. 19-12-00111, <https://rscf.ru/project/19-12-00111>.

[1] K. Trachenko and V. V. Brazhkin *Rep. Prog. Phys.* **79** 016502 (2016).

[2] S. Hosokawa *et al.* *Phys.: Condens. Matter* **27** 194104 2015

[3] V.V. Brazhkin, et al., *Physics-Usppekhi* 55 1061 (2012).

[4] Yu D Fomin *et al J. Phys.: Condens. Matter* **30** 134003 (2018)

[5] Y.D. Fomin et al. / *Journal of Molecular Liquids* 287, 110992 (2019)

[6] Yu. D. Fomin, E.N. Tsiok, V.N. Ryzhov and V.V. Brazhkin *Fluid Phase Equilibria* 498 (2019) 45e50 (2019).

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ЛИНИИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ - ЛИНИИ ВИДОМА И ФРЕНКЕЛЯ

В.Н. Рыжов, В.В. Бражкин, Е.Е. Тареева, Е.Н. Циок, Ю.Д. Фомин

*Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН г. Москва, г. Троицк,**Калужское шоссе, стр. 14**ryzhov@hppi.troitsk.ru*

В последние годы все большее внимание уделяется исследованию свойств сверхкритических жидкостей. Кривая фазового равновесия жидкость-газ в плоскости P - T заканчивается в критической точке. При давлениях и температурах выше критических ($P > P_c$ и $T > T_c$) свойства вещества на изотермах и изобарах непрерывно изменяются, и обычно говорят, что вещество находится в сверхкритическом флюидном состоянии, когда нет разницы между жидкостью и газом. Корреляционная длина флуктуаций плотности, а также коэффициент сжимаемости β_T , коэффициент теплового расширения α_P и теплоемкость C_P расходятся в критической точке. Линии максимумов для различных функций отклика асимптотически приближаются друг к другу по мере приближения к критической точке. Эту асимптотическую линию называют линией Видома и часто рассматривают как продолжение линии сосуществования [1-5].

В докладе обсуждается поведение линии Видома для различных систем, рассчитанной методами компьютерного моделирования для потенциала Леннарда-Джонса, углекислого газа, воды, а также аналитическими методами на основе точно решаемых моделей Ван дер Ваальса и системы твердых дисков с прямоугольной притягивающей ямой [2-5]. Показано, что максимумы корреляционной длины, β_T , α_P и C_P в сверхкритической области сливаются в единую линию Видома приблизительно при $T < 1.1T_c$ и $P < 1.5 P_c$ и становятся практически полностью размытыми при $T < 2.5T_c$ и $P < 10P_c$.

В некоторых работах предпринимались попытки использовать линию Видома для определения динамической линии, разделяющих различные типы поведения флюидов в закритической области, однако этот подход оказался unsuccessful. Корректный вариант линии динамического кроссовера, разделяющей области жидкостно-подобного и газо-подобного поведения был предложен в работах [6-8]. Эта линия была названа линией Френкеля в честь советского физика Якова Френкеля, внесшего огромный вклад в понимание поведения жидкостей.

Работа поддержана грантом РФФИ № 19-12-00092, <https://rscf.ru/project/19-12-00092/>.

- [1] L. Xu, P. Kumar, S. V. Buldyrev, S.-H. Chen, P. H. Poole, F. Sciortino, and H. E. Stanley, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 102, 16558 (2005).
- [2] V. V. Brazhkin, Yu. D. Fomin, A. G. Lyapin, V. N. Ryzhov, and E. N. Tsiok, J. Phys. Chem. B 115, 14112 (2011).
- [3] V. V. Brazhkin and V. N. Ryzhov, J. Chem. Phys. 135, 084503 (2011).
- [4] Yu. D. Fomin, V. N. Ryzhov, E. N. Tsiok and V. V. Brazhkin, Phys. Rev. E **91**, 022111 (2015).
- [5] V N Ryzhov, E E Tareyeva, Yu D Fomin, E N Tsiok, Complex phase diagrams of systems with isotropic potentials: results of computer simulations, Physics - Uspekhi **63** (5), 417 - 439 (2020).
- [6] V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, V. N. Ryzhov, K. Trachenko, Yu. D. Fomin, and E. N. Tsiok, Usp. Fiz. Nauk 182, 1137 (2012).
- [7] V. V. Brazhkin, Yu. D. Fomin, A. G. Lyapin, V. N. Ryzhov, E. N. Tsiok, and K. Trachenko, Phys. Rev. Lett. 111, 145901 (2013).
- [8] Yu. D. Fomin, E.N. Tsiok, V.N. Ryzhov, V.V. Brazhkin, Journal of Molecular Liquids 337, 116450 (2021).

OR-17

SPECIAL LINES IN THE SUPERCRITICAL REGION - VIDOM AND FRENKEL LINES

V.N. Ryzhov, V.V. Brazhkin, E.E. Tareyeva, E.N. Tsiok, Yu. D. Fomin

Institute for High Pressure Physics RAS, 108840 Moscow, Troitsk, Kaluzhskoe shosse, 14

ryzhov@hppi.troitsk.ru

In recent years, increasing attention has been given to the investigation of properties of supercritical liquids. The liquid-gas phase equilibrium curve in the P - T plane ends at the critical point. At pressures and temperatures above the critical ones ($P > P_c$ and $T > T_c$), the properties of a substance in the isotherms and isobars vary continuously and it is commonly said that the substance is in its supercritical fluid state when there is no difference between liquid and gas. The correlation length of density fluctuations, compressibility coefficient β_T , thermal expansion coefficient α_P , and heat capacity C_P diverge at the critical point. The lines of maxima for these functions asymptotically approach each other as they approach the critical point, since all response functions can be expressed in terms of the correlation length. This asymptotic line is called the Widom line and is considered as a continuation of the coexistence line into the single-phase region [1–5].

The talk discusses the behavior of the Widom line for various systems, calculated by computer simulation methods for the Lennard-Jones potential, carbon dioxide, water, as well as by analytical methods based on exactly solvable van der Waals model and a system of hard disks with a rectangular attraction well [2-5]. It is shown that the maxima of the correlation length, β_T , α_P and C_P for the considered systems in the supercritical region merge into a single Widom line at approximately $T < 1.1T_c$ and $P < 1.5 R_c$ and become almost completely blurred at $T < 2.5T_c$ and $P < 10P_c$.

In some works, attempts were made to use the Widom line to determine the dynamic line separating different types of fluid behavior in the supercritical region, but this approach was unsuccessful. A correct version of the dynamic crossover line separating the regions of liquid-like and gas-like behavior was proposed in [6–8]. This line was named the Frenkel line in honor of the Soviet physicist Yakov Frenkel, who made a huge contribution to understanding the behavior of liquids.

This work was supported by Russian Science Foundation Grant no. 19-12-00092, <https://rscf.ru/project/19-12-00092/>.

[1] L. Xu, P. Kumar, S. V. Buldyrev, S.-H. Chen, P. H. Poole, F. Sciortino, and H. E. Stanley, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 102, 16558 (2005).

- [2] V. V. Brazhkin, Yu. D. Fomin, A. G. Lyapin, V. N. Ryzhov, and E. N. Tsiok, *J. Phys. Chem. B* **115**, 14112 (2011).
- [3] V. V. Brazhkin and V. N. Ryzhov, *J. Chem. Phys.* **135**, 084503 (2011).
- [4] Yu. D. Fomin, V. N. Ryzhov, E. N. Tsiok and V. V. Brazhkin, *Phys. Rev. E* **91**, 022111 (2015).
- [5] V N Ryzhov, E E Tareyeva, Yu D Fomin, E N Tsiok, Complex phase diagrams of systems with isotropic potentials: results of computer simulations, *Physics - Uspekhi* **63** (5), 417 - 439 (2020).
- [6] V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, V. N. Ryzhov, K. Trachenko, Yu. D. Fomin, and E. N. Tsiok, *Usp. Fiz. Nauk* **182**, 1137 (2012).
- [7] V. V. Brazhkin, Yu. D. Fomin, A. G. Lyapin, V. N. Ryzhov, E. N. Tsiok, and K. Trachenko, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 145901 (2013).
- [8] Yu. D. Fomin, E.N. Tsiok, V.N. Ryzhov, V.V. Brazhkin, *Journal of Molecular Liquids* **337**, 116450 (2021).

КРИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДВУМЕРНЫХ СИСТЕМ С ОБОБЩЕННЫМ
ПОТЕНЦИАЛОМ ЛЕННАРД-ДЖОНСА

Циок Е.Н., Фомин Ю.Д., Гайдук Е.А., Тареева Е.Е., Рыжов В.Н.

*Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, г. Москва, г. Троицк**elena.tsiok@gmail.com*

Для исследования зависимости фазовой диаграммы двумерной системы и соотношения между температурами критической и тройной точек от притяжения был использован (m-n) потенциал, представляющий собой обобщение потенциала Леннарда-Джонса с фиксированной ветвью отталкивания и различными показателями радиуса дальнего притяжения, от дипольного дальнего взаимодействия до короткодействующего потенциала липких сфер. Моделирование системы с обобщенным (m-n)- потенциалом при постоянном $n=12$ и $m=3, 6, 9$ и 11 , состоящей из 20000 частиц, проводилось методом молекулярной динамики в NVT- ансамбле в широком диапазоне плотностей и температур. Было обнаружено, что с увеличением m (уменьшением радиуса дальнего притяжения) критическая температура перехода газ-жидкость понижается, двухфазная область сужается, сдвигаясь к низким плотностям, а отношение между температурами критической и тройной точек становится близким к единице при $m=11$. Особого внимания заслуживает случай для потенциала с большим радиусом притяжения при $m=3$. В случае дипольного притяжения мы наблюдали две тройные точки, присущие двумерной системе [1, 2]: гексатик-жидкость-газ и кристалл-гексатик-газ, температура тройной точки кристалл-гексатик-газ ниже тройной точки гексатик-жидкость-газ. Для системы с $m=3$ были построены фазовые диаграммы в координатах (P - T) и (ρ - T) [3].

Наиболее удачной моделью для расчета линии динамического кроссовера - линии Френкеля, является система с потенциалом Леннарда-Джонса. Данные моделирования для этой системы совпадают с различными экспериментальными данными для флюидов из инертных газов. Линия Френкеля связана с критической температурой перехода газ-жидкость T_c и начинается от кривой кипения при $T \approx 0,7-0,8 T_c$ [4]. Однако, для случая двумерной жидкости ее поведение остается неизвестным.

Работа поддержана грантом РФФИ № 19-12-00092, <https://rscf.ru/project/19-12-00092/>.

[1] Ryzhov V.N. et al., Physics-Uspekhi, 60, 857 (2017).

[2] Ryzhov V.N. et al., Physics-Uspekhi, 63, 417 (2020).

[3] Tsiok E.N. et al., J. Chem. Phys., 156, 114703 (2022).

[4] V. V. Brazhkin, Yu. D. Fomin, A. G. Lyapin, V. N. Ryzhov, E. N. Tsiok, and K. Trachenko, Phys. Rev. Lett. 111, 145901 (2013).

CRITICAL BEHAVIOR OF GENERALIZED 2D LENNARD-JONES SYSTEMS

Tsiok E.N., Fomin Yu.D., Gaiduk E.A., Tareyeva E.E., Ryzhov V.N.

Institute for High Pressure Physics RAS

108840 Moscow, Troitsk, Kaluzhskoe shosse, 14

elena.tsiok@gmail.com

To study the dependence of the phase diagram of a two-dimensional system and the relationship between the temperatures of the critical and triple points on attraction, the generalized Lennard-Jones system with a fixed repulsion branch and different power indices of attraction from long-range dipolar to short-range sticky-sphere-like was used. Molecular dynamics simulations were performed for 20,000 particles in the canonical (NVT) ensemble in a wide range of densities and temperatures at a constant $n=12$ and $m=3, 6, 9$ and 11 . It was found that with increasing m (reducing the radius of long-range attraction), the critical temperature of the gas-liquid transition decreases, the two-phase region narrows, shifting to low densities, and the ratio between the temperatures of the critical and triple points becomes close to unity at $m=11$. The case for a potential with a large radius of attraction at $m=3$ deserves special attention. In the case of dipole attraction, we observed two triple points inherent in a two-dimensional system [1, 2]: hexatic-liquid-gas and crystal-hexatic-gas, the temperature of the crystal-hexatic-gas triple point is lower than the hexatic-liquid-gas triple point. For a system with $m=3$, phase diagrams were constructed in the coordinates $(P-T)$ and $(\rho-T)$ [3].

The most successful model for calculating the dynamic Frenkel line is the Lennard-Jones system. The calculated Frenkel line coincides with various experimental data for rare gas fluids. The Frenkel line is related to the critical gas-liquid transition temperature T_c and starts from the boiling curve at $T \approx 0.7-0.8 T_c$ [4]. However, for the case of a two-dimensional fluid, its behavior remains unknown.

This work was supported by Russian Science Foundation Grant no. 19-12-00092, <https://rscf.ru/project/19-12-00092/>.

[1] Ryzhov V.N. et al., *Physics-Uspekhi*, 60, 857 (2017).

[2] Ryzhov V.N. et al., *Physics-Uspekhi*, 63, 417 (2020).

[3] Tsiok E.N. et al., *J. Chem. Phys.*, 156, 114703 (2022).

[4] V. V. Brazhkin, Yu. D. Fomin, A. G. Lyapin, V. N. Ryzhov, E. N. Tsiok, and K. Trachenko, *Phys. Rev. Lett.* 111, 145901 (2013).

УНИВЕРСАЛЬНАЯ ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ КУБИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ
СОСТОЯНИЯ И УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ CPAВосков А.Л.¹, Демченко А.М.², Иванов А.С.¹¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия**E-mail: alvoskov@gmail.com*

Термодинамическое моделирование на основе уравнений состояния широко используется для описания фазовых равновесий в сверхкритических флюидных системах. Они имеют большое практическое значение для процессов экстракции, особенно «зелёной химии» и очистки фармацевтических препаратов. Однако программная реализация даже простейших кубических уравнений состояния для многокомпонентных систем является нетривиальной задачей, усложняющейся при переходе к более сложным моделям, особенно с ассоциативными вкладками (CPA, PC-SAFT и др.) Многие имеющиеся реализации уравнений состояния являются проприетарными, например, ASPEN Plus и ASPEN HYSYS, что делает актуальной разработку общедоступных альтернатив с открытым исходным кодом. Целью данной работы является программная реализация ряда распространённых кубических уравнений состояния и основанного на них уравнения состояния Cubic Plus Association (CPA), а также надёжных алгоритмов для расчёта фазовых равновесий с помощью этих моделей.

Разработанная компьютерная программа предназначена для расчёта фазовых равновесий в одно-, двух- и трёхкомпонентных системах с помощью моделей, основанных на кубических уравнениях состояния. Она реализована на языке программирования C++ и допускает взаимодействие как через графический интерфейс пользователя, так и посредством интеграции с GNU Octave и MATLAB. Это делает программу пригодной как для учебных, так и для научно-практических целей. Из кубических уравнений состояния поддерживаются уравнения Ван-дер-Ваальса (VDW), Пенга-Робинсона (PR), Редлиха-Квонга (RK) и Соавэ-Редлиха-Квонга (SRK). Также реализовано УС CPA с поддержкой нескольких схем ассоциации полярных компонентов, а также возможность произвольного выбора используемого уравнения состояния. Для многокомпонентных систем поддерживаются несколько правил смешения: Ван-дер-Ваальса, Редлиха-Квонга, Гурона-Видаля и др.

Все уравнения состояния в программе представляются в виде зависимостей энергии Гельмгольца от объёма, температуры и количеств компонентов. Из значений этой характеристической функции и её частных производных можно получить энергию Гиббса, давление, фугитивности компонентов, энтальпии смешения и другие термодинамические свойства многокомпонентной системы. Такой подход широко используется как для кубических уравнений состояния [1], так и для CPA [2].

Для моделирования фазовых равновесий в программе используется алгоритм, основанный на сочетании метода выпуклых оболочек с методом равенства химических потенциалов. Метод выпуклых оболочек основан на выпуклости зависимости энергии Гиббса от количеств компонентов и использовании алгоритмов для построения выпуклой оболочки на значениях $G(x_2, \dots, x_n)$ на дискретной сетке точек. Этот метод надёжен и не требует начального приближения, что важно в околоскритической области, но его точность ограничивается разрешением сетки [3,4]. Поэтому результаты его работы используются как начальное приближение для решения системы нелинейных уравнений, основанной на равенстве химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах.

Разработанная программа поддерживает расчёт фазовых равновесий как между жидкой и газовой фазами, так и с участием стехиометрических твёрдых фаз, что необходимо для моделирования растворимости, сверхкритической флюидной экстракции и т. п. К программе прилагаются термодинамические модели нескольких одно-, двух- и трёхкомпонентных систем: воды, CO₂, CO₂-ДМСО (диметилсульфоксид), CO₂-этанол, вода-этанол, CO₂-этанол-аспирин и др.

Исследование выполнено в рамках темы “Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение” (№ 121031300039–1).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Bell I.H., Jäger A. // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 2016. V. 121. P.238-263. <https://doi.org/10.6028/jres.121.011>
- [2] Michelsen M.L., Hendriks E.M. // Fluid Phase Equilib. 2001. V. 180. P. 165–174. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00344-2](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00344-2)
- [3] Belov G.V, Emelina A.L., Goriacheva V.I. et al. // J. Alloys Compd. 2008. V.452. N 1. P. 133-135. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.180>
- [4] Voskov A.L., Dzuban A.V., Maksimov A.I. // Fluid Phase Equilib. 2015. V.388. P.50-58. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.12.028>

OR-19

AN UNIVERSAL SOFTWARE IMPLEMENTATION OF CUBIC EQUATIONS OF STATE AND CPA EQUATION OF STATE

Voskov A.L.¹, Demchenko A.M.², Ivanov A.S.¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow, Russia*

²*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Materials Science, Moscow, Russia*

E-mail: alvoskov@gmail.com

Thermodynamic modeling based on the equations of states are widely used for description of phase equilibria in supercritical fluid systems. They have a significant practical value for extraction process, especially for green chemistry and purification of pharmaceutical drugs. However, a software implementation of even the simplest cubical equations of states for multicomponent systems is a non-trivial task that become\ more complicated after transition to more complex models, especially to ones with associative contributions (CPA, PC-SAFT etc.). A lot of existing implementations of equations of state are proprietary, e.g., ASPEN Plus and ASPEN HYSYS, that makes the development of freely available and open-source alternatives an actual task. The aim of this work is a software implementation of some widely used cubic equations of state and Cubic Plus Association (CPA) equation that is based on them, and development of reliable algorithms for computation of phase equilibria by means of these models.

The developed computer program is designed for computation of phase equilibria in one-, two- and three-component systems by means of models based on cubic equations of state. It is implemented in C++ programming language and allows interaction by means of either graphical user interface or through integration with GNU Octave and MATLAB. It makes the program suitable for both educational and scientific/practical purposes. The next cubic equations of state are supported: Van der Waals (VDW), Peng-Robinson (PR), Redlich-Kwong (RK) and Soave-Redlich-Kwong (SRK). The CPA EoS with support of several association schemes for polar components and arbitrary selection of the underlying cubic EoS is also implemented. Several mixing rules are supported for multicomponent systems: Van der Waals, Redlich-Kwong, Huron-Vidal etc.

All equations of state in the program are represented as dependence of Helmholtz energy on volume, temperature and moles of components. From this characteristic function and its partial derivatives, it is possible to obtain values of Gibbs energy, pressure, components fugacities, enthalpies of mixing and other thermodynamic properties of a multicomponent system. Such approach is widely used for both cubic equations of state [1] and CPA [2].

The algorithm based on combination of the convex hull method and method of chemical potentials equality is used in the program. The convex hull method is based on convexity of Gibbs energy dependence on moles of components and usage of algorithms for convex hull construction from the $G(x_2, \dots, x_n)$ values on a discrete grid. This method is robust and doesn't require an initial approximation that is important in a near-critical region, but its accuracy is limited to the grid resolution [3,4]. Therefore, its output is used as an initial approximation for solving the system of nonlinear equations based on equality of chemical potentials of components in coexisting phases.

The developed program supports a computation of phase equilibria not only between liquid and gas phases but also between them and stoichiometric solids. It is necessary for modelling of solubility, supercritical fluid extraction etc. The program is supplied with thermodynamic models of several one-, two- and three-component systems: water, CO₂, CO₂-DMSO (dimethyl sulfoxide), CO₂-ethanol, water-ethanol, CO₂-ethanol-aspirin etc.

Supported by the 'Chemical Thermodynamics and Theoretical Materials Science' program (No. 121031300039-1).

REFERENCES

- [1] Bell I.H., Jäger A. // *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 2016. V. 121. P.238-263. <https://doi.org/10.6028/jres.121.011>
- [2] Michelsen M.L., Hendriks E.M. // *Fluid Phase Equilib.* 2001. V. 180. P. 165–174. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00344-2](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00344-2)
- [3] Belov G.V, Emelina A.L., Goriacheva V.I. et al. // *J. Alloys Compd.* 2008. V.452. N 1. P. 133-135. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.180>
- [4] Voskov A.L., Dzuban A.V., Maksimov A.I. // *Fluid Phase Equilib.* 2015. V.388. P.50-58. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.12.028>

ОПТИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА МИКРОСТРУКТУРЫ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО
ФЛЮИДА В ОБЛАСТИ ВИДОМА

Мареев Е.И., Ашарчук Н.М., Семенов Т.А.

Институт Фотонных Технологий, ФНИЦ «Кристаллография и Фотоника» РАНmareev.evgeniy@physics.msu.ru

Технологические аспекты применения сверхкритического диоксида углерода в таких процессах как лазерная абляция, генерация наночастиц и др. сильно зависят от пространственно-временных флуктуаций и термодинамических параметров флюида. Область максимальных колебаний этих параметров на р-Т диаграмме называется дельтой (или областью) Видома [1]. В области Видома большинство физических свойств сверхкритического флюида немонотонно зависят от давления и температуры [2]. С помощью диагностики, сочетающий оптические измерения и моделирование с помощью молекулярной динамики мы исследовали микроструктуру сверхкритического флюида CO₂ в широком диапазоне температур и давлений. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния, а также методики, основанной на рассеянии Ми мы исследовали изменение вращательно-колебательных спектров диоксида углерода, а также параметры кластеров. Экспериментальные данные верифицируются с помощью молекулярной динамики, которая может дать информацию не только об экспериментально наблюдаемых макроскопических параметрах среды, но и о микроструктуре флюида. С помощью данного комплексного подхода мы продемонстрировали, что в области Видома вращательно-колебательные спектры аномально уширяется, а также наблюдается образование кластеров среднего размера.

[1] M. Y. Ha, T. J. Yoon, T. Plusty, Y. Jho, and W. B. Lee, "Widom Delta of Supercritical Gas-Liquid Coexistence," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 7, pp. 1734–1738, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcllett.8b00430.

[2] E. Mareev *et al.*, "Optical Diagnostics of Supercritical CO₂ and CO₂-Ethanol Mixture in the Widom Delta," *Molecules*, vol. 25, no. 22, p. 5424, 2020, doi: 10.3390/molecules25225424.

OPTICAL DIAGNOSIS OF THE MICROSTRUCTURE OF A SUPERCRITICAL FLUID IN
THE WIDOM DELTA

Mareev E.I., Asharchuk N.M., Semenov T.A.

Institute of photon technologies, FSRC “Crystallography and Photonics” RAS

mareev.evgeniy@physics.msu.ru

Technological aspects of the supercritical carbon dioxide applications in such processes as laser ablation, generation of nanoparticles, etc. strongly depend on spatiotemporal fluctuations and thermodynamic parameters of the fluid. The region of maximum fluctuations of these parameters on the p-T diagram is called the Widom delta [1]. In the Widom region, most of the physical properties of the supercritical fluid depend nonmonotonically on pressure and temperature [2]. Combining optical measurements and molecular dynamics simulations, we investigated the microstructure of CO₂ supercritical fluid over a wide range of temperatures and pressures. Using Raman spectroscopy, as well as a technique based on Mie scattering, we studied the change in the rotational-vibrational spectra of carbon dioxide, as well as the parameters of clusters. Experimental data are verified using molecular dynamics, which can provide information not only about the experimentally observed macroscopic parameters of the medium, but also about the microstructure of the fluid. Using this complex approach, we have demonstrated that in the Widom region, the rotational-vibrational spectra are anomalously broadened, and the formation of medium-sized clusters is also observed.

[1] M. Y. Ha, T. J. Yoon, T. Tlustý, Y. Jho, and W. B. Lee, “Widom Delta of Supercritical Gas-Liquid Coexistence,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 7, pp. 1734–1738, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b00430.

[2] E. Mareev *et al.*, “Optical Diagnostics of Supercritical CO₂ and CO₂-Ethanol Mixture in the Widom Delta,” *Molecules*, vol. 25, no. 22, p. 5424, 2020, doi: 10.3390/molecules25225424.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ
РАКЕТНОГО ТОПЛИВА В ПОЧВЕ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ / ТАНДЕМНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

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

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

Ломоносова, Архангельск

ovchinniko-deni@yandex.ru

Целью работы является разработка подхода к определению ряда азотсодержащих продуктов трансформации компонента ракетного топлива – несимметричного диметилгидразина (НДМГ), методом сверхкритической флюидной хроматографии / тандемной масс-спектрометрии (СФХ-МС/МС). Попадая в окружающую среду, НДМГ участвует в окислительных реакциях, в ходе которых образуется множество соединений [1], включая изомеры, которые трудно разделить классическими хроматографическими техниками. Перспективным методом для решения данной задачи является СФХ, позволяющая использовать полярные неподвижные фазы, т.е. осуществлять разделение, «ортогональное» обращенно-фазовой хроматографии [2].

Эксперимент проводился с использованием хромато-масс-спектрометрической системы, состоящей из СКФ-хроматографа Acquity UPC² (Waters, США), тандемного масс-спектрометра 3200 QTrap (AB Sciex, Канада) и хроматографического насоса Ultimate 3000 RS Pump (Thermo Fisher Scientific, США). В качестве аналитов использовались 20 коммерчески доступных гетероциклических соединений – продуктов трансформации НДМГ, включая производные пиридина, 1Н-пиразола, 1,2,4-триазола и 1Н-имидазола. Экстракция образцов почвы проводилась с использованием системы ASE-350 (Dionex, США) в соответствии с условиями, указанными в [3].

В ходе работы были изучены удерживание аналитов на неподвижных фазах различной природы в условиях СФХ и влияние на эффективность разделения свойств флюида (состав подвижной фазы, обратное давление, температура).

На основании проведенных экспериментов в качестве оптимальных выбраны следующие условия анализа: неподвижная фаза – Acquity HSS Cyano, скорость потока – 1.30 мл/мин, соразтворитель – метанол с добавлением 10 мМ формиата аммония, градиентное элюирование 3-20%, температура – 40°C, обратное давление – 130 бар, скорость подачи домывающего соразтворителя (метанол) – 0.1 мл/мин. Разработанный подход позволяет добиться приемлемого разделения менее чем за 4 минуты (рисунок 1).

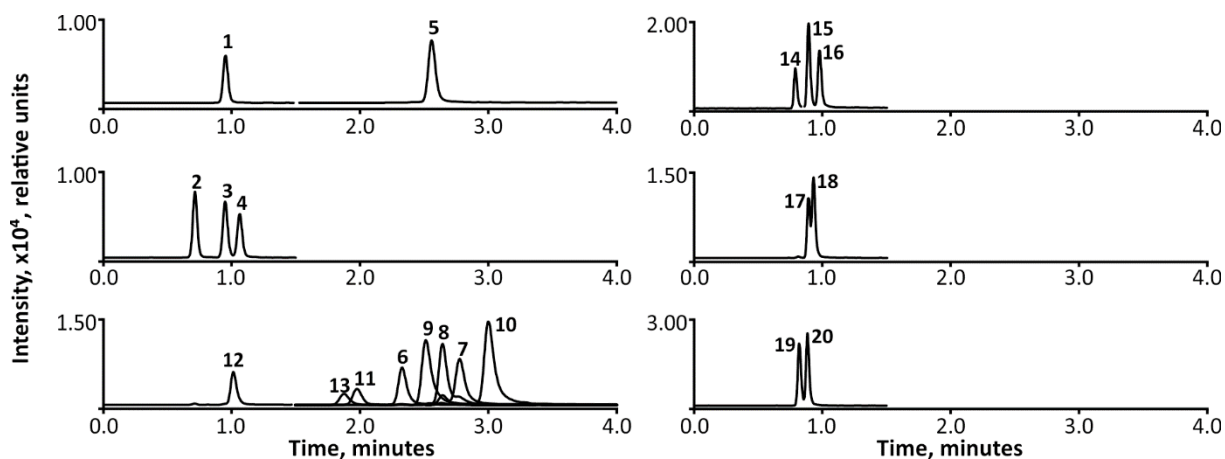


Рисунок 1. Реконструированные хроматограммы смеси стандартов, полученные в оптимальных условиях.

Инструментальные пределы количественного определения (ПКО), рассчитанные на основе 10σ критерия, находятся в диапазоне 4.3–23 мкг/л. Оценка матричного эффекта проводилась методом «введено-найдено» путем внесения известного количества аналитов на двух уровнях концентрации в экстракты песчаной и торфяной почвы, не содержащие исследуемых аналитов. Значения «найдено» находятся в диапазоне 87-112%, что свидетельствует о незначительном матричном эффекте. Разработанный подход был апробирован на образцах песка и торфа, отобранных в местах падения ступеней ракетопосителей.

Благодарности: Научно-исследовательская работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (проект госзадания №0793-2020-0007) с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

Список литературы:

- [1] Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S., Pikovskoi I.I., Khabarov Yu.G. // *Chemosphere*. 2017. Т. 174. С. 66-75.
- [2] Agrawal R., Belemkar S., Bonde C. // *Chromatographia*. 2018. Т. 81. С. 565–573.
- [3] Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Pokryshkin S.A., Lakhmanov D.E., Shpigun O.A. // *International journal of environmental analytical chemistry*. 2015. Т. 95. №14. С. 1321-1337.

OR-21

DETERMINATION OF NITROGEN-CONTAINING ROCKET FUEL TRANSFORMATION PRODUCTS IN SOIL BY SUPERCRITICAL FLUID CHROMATOGRAPHY/TANDEM MASS SPECTROMETRY

Ovchinnikov D.V., Vakhrameev S.A., Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V.

Core Facility Center "Arktika", Northern (Arctic) Federal University named after M.V.

Lomonosov, Arkhangelsk

ovchinniko-deni@yandex.ru

The aim of this work is to develop an approach for the determination of several nitrogen-containing transformation products of a rocket fuel component, unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH), by supercritical fluid chromatography/tandem mass spectrometry (SFC-MS/MS). Once released into the environment, UDMH is involved in oxidative reactions which produces multiple compounds [1], including isomers which are difficult to separate by classical chromatographic techniques. A promising technique for this task is SFC which allows the use of polar stationary phases, i.e. providing separations "orthogonal" to reversed-phase chromatography [2].

The experiment was performed using a chromatography-mass spectrometry system consisting of an Acquity UPC² system (Waters, USA), a 3200 QTrap tandem mass spectrometer (AB Sciex, Canada) and Ultimate 3000 RS Pump (Thermo Fisher Scientific, USA). The analytes used were 20 commercially available heterocyclic compounds - products of UDMH transformation including pyridine, 1H-pyrazole, 1,2,4-triazole and 1H-imidazole derivatives. Extraction of soil samples was performed using ASE-350 system (Dionex, USA) according to the conditions given in [3].

During this work the retention of analytes on stationary phases of different nature under SFC conditions and the effect of fluid properties (mobile phase composition, back-pressure, temperature) on the separation efficiency were studied.

Based on the experiments performed the following analysis conditions were selected as optimal: stationary phase - Acquity HSS Cyano, flow rate 1.30 ml/min, co-solvent - methanol with the addition of 10 mM ammonium formate, gradient elution 3-20%, temperature – 40°C, back-pressure – 130 bar, flow rate of the make-up solvent (methanol) – 0.1 ml/min. The developed approach provides an acceptable separation in less than 4 minutes (Figure 1).

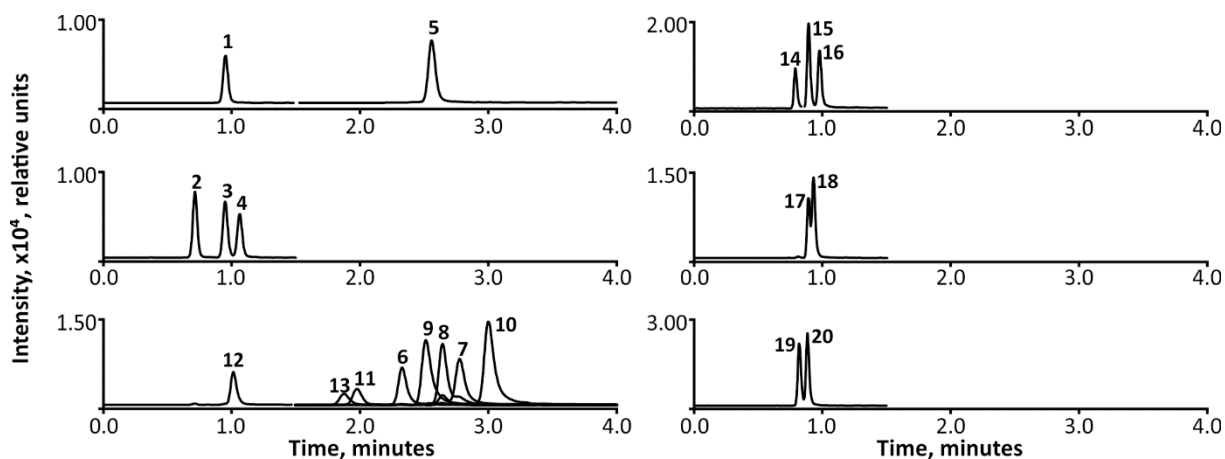


Figure 1: Reconstructed chromatograms of a mixture of standards obtained under optimum conditions.

The instrumental limits of quantification (LOQ) calculated using 10σ criterion are in the range 4.3-23 $\mu\text{g/l}$. Matrix effect was estimated by the spike recovery test at two concentration levels using extracts of sandy and peaty soil, not containing the studied analytes. The obtained spike recoveries were in the range of 87-112%, indicating insignificant matrix effect. The developed approach was tested on sand and peat samples collected from the landing sites of the launch vehicle's burned-out stages.

Acknowledgement: This work was done under financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. 0793-2020-0007) using the equipment of the Core Facility Center "Arktika" of the Lomonosov Northern Arctic Federal University.

References:

- [1] Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S., Pikovskoi I.I., Khabarov Yu.G. // *Chemosphere*. 2017. Vol. 174. P. 66-75.
- [2] Agrawal R., Belemkar S., Bonde C. // *Chromatographia*. 2018. Vol. 81. P. 565–573.
- [3] Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Pokryshkin S.A., Lakhmanov D.E., Shpigun O.A. // *International journal of environmental analytical chemistry*. 2015. Vol. 95. N. 14. P. 1321-1337.

УД-22

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА
АЛИФАТИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРЫ КАК ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОСПОСОБНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ

Шершнева И.В.¹, Каплин В.С.¹, Копылов А.С.¹, Аксенова Н.А.¹, Акованцева А.А.¹,
Тимашев П.С.^{1,2}, Соловьева А.Б.¹

¹ФИЦ ХФ РАН

²Первый МГМУ им. И. М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет)

shershnev.ilya@gmail.com

Модификация биodeградируемых полимеров, в том числе полиэфиров гидроксикарбоновых кислот и алифатических полиэфиров (АП), с целью получения материалов для регенеративной медицины является активным полем деятельности многих исследовательских групп. Использование сверхкритического диоксида углерода (ск-СО₂) в качестве среды для проведения химической модификации АП позволит, как значительно повысить экологичность и технологичность процесса модификации, так и может оказаться эффективным решением проблемы остаточного растворителя, присутствие которого в получаемых композициях значительно снижает качество получаемых материалов и их стойкость к неконтролируемой самосшивке.

Осуществлен синтез в среде ск-СО₂ метакрилатных производных АП (полилактида (ПЛА, 14 кДа) и метоксиполиэтиленгликоля (мПЭГ, 5 кДа)) с использованием реакции уретанообразования. Показано, что использование ск-СО₂ позволяет эффективно проводить реакцию как в две стадии (первый этап - получение изоцианатного производного АП, второй этап – получение метакрилатного производного АП), так и объединять две стадии в одну. Проведение модификации ПЛА в среде ск-СО₂ и в одну стадию позволило увеличить степень модификации ПЛА по сравнению с аналогичной реакцией, протекающей в органических растворителях (толуол, хлороформ). При проведении модификации мПЭГ наибольший выход (75-80%) наблюдался при реакции в две стадии при разных параметрах среды ск-СО₂ - введение изоцианатной группы в «жестких условиях» - 65°C, 20-24 МПа, введение метакрилатной группы в «мягких условиях» - 40°C, 12-13 МПа. Методами термopолимеризации получены пленки на основе как индивидуальных модифицированных АП, так и их композиций. Показано, что добавление модифицированного мПЭГ к ПЛА приводит к уменьшению локальной жесткости отвержденных пленок.

OR-22

MODIFIED IN THE MEDIUM OF SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE ALIPHATIC POLYESTERS AS POLYMERIZING MATERIALS FOR REGENERATIVE MEDICINE

Shershnev I.V.¹, Kaplin V.S.¹, Kopylov A.S.¹, Aksenova N.A.¹, Akovantseva A.A.¹,

Timashev P.S.^{1,2}, Solovieva A.B.¹

¹*Semenov Federal Research Center of Chemical Physics RAS*

²*I.M. Sechenov First Moscow State Medical University (Sechenov University)*

shershnev.ilya@gmail.com

Modification of biodegradable polymers, including polyesters of hydroxycarboxylic acids and aliphatic polyesters (AP), in order to obtain materials for regenerative medicine is an active field of activity of many research groups. The use of supercritical carbon dioxide (sc-CO₂) as a medium for chemical modification of the AP will significantly increase the environmental friendliness and manufacturability of the modification process, and may prove to be an effective solution to the problem of residual solvent, the presence of which in the resulting compositions significantly reduces the quality of the materials obtained and their resistance to uncontrolled self-stitching.

Synthesis of methacrylate derivatives of AP (polylactide (PLA, 14 kDa) and methoxypolyethylene glycol (mPEG, 5 kDa) in the medium of sc-CO₂ was carried out using a urethane formation reaction. It is shown that the use of sc-CO₂ allows the reaction to be carried out efficiently in two stages (the first stage is the preparation of an isocyanate derivative of AP, the second stage is the preparation of a methacrylate derivative of AP), and to combine the two stages into one. Modification of PLA in the medium of sc-CO₂ and in one stage allowed to increase the degree of modification of PLA in comparison with a similar reaction occurring in organic solvents (toluene, chloroform). When modifying mPEG, the highest yield (75-80%) was observed during the reaction in two stages at different parameters of the sc-CO₂ medium - the introduction of an isocyanate group under "hard conditions" - 65 ° C, 20-24 MPa, the introduction of a methacrylate group in "soft conditions" - 40°C, 12-13 MPa. Films based on both individual modified AP and their compositions have been obtained by thermopolymerization methods. It has been shown that the addition of modified mPEG to PLA leads to a decrease in the local stiffness of the cured films.

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ МЕЗОФАЗА: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Баталин О.Ю., Вафина Н.Г.

Институт проблем нефти и газа РАН, Москва

oleg_batalin@mail.ru

Абстракт. В некоторой области вблизи линии Видома обнаружено особое состояние сверхкритического флюида, представляющее собой специфическую смесь жидкоподобных и газо-подобных микрообъектов, природа которого является дискуссионной. Авторы разработали Двухфазную иерархическую модель, которая дает объяснение данному состоянию сверхкритического флюида.

Феноменология. Изучение сверхкритических флюидов показало наличие различающихся жидкоподобных и газоподобных состояний, разделенных линией Видома, которая является продолжением кривой сосуществования жидкость-газ в сверхкритическую область. Линия Видома — это часть кривой, на которой вблизи критической точки сходятся линии максимума функций отклика. Линия Видома делит сверхкритическую область на две области с разными динамическими режимами: жидкоподобным и газоподобным. Переход между этими двумя состояниями при, так называемом, “псевдокипении”, происходит на большом интервале температур/давлений, где наблюдается двухфазоподобный режим течения. Здесь флюид находится в состоянии, которое представляет собой смесь жидкоподобных и газоподобных микрообъектов. Молекулярная структура изучалась с помощью машинного обучения и тесселяции Вороного. Было показано, что молекулы можно классифицировать, как принадлежащие к жидкоподобной, либо к газоподобной микроструктурам, мольные доли которых на линии Видома равны [1, 2]. Нейтронные измерения показали, что структура воды изменяется от связанных друг с другом молекул с почти полным отсутствием пустот к большим пустотам с отдельными кластерами воды. Капли низкой концентрации диаметром около 100 Å наблюдались вблизи линии Видома при изучении флуктуаций плотности сверхкритического CO₂. Результаты MD-моделирования показали, что сверхкритические пустоты имеют искривленную поверхность и похожи на пузыри.

Модель. Таким образом, сверхкритические флюиды в окрестности линии Видома можно охарактеризовать, как смесь “жидкоподобных” и “газоподобных” микрообразований. Для объяснения данного явления авторы разработали двухфазную иерархическую модель (ТНРМ - Two-Phase Hierarchical Model), которая представляет флюид системой блоков разного размера, вложенных друг в друга. ТНРМ показывает, что сверхкритические флюиды в пределах определенной области термобарических параметров существуют в

виде жидко- и газоподобных микрообъектов, а также демонстрирует формирование иерархической структуры, наиболее выраженной вблизи критической точки.

Сверхкритическая мезофаза. При повышенных температурах и давлениях жидкость находится в сверхкритическом состоянии. При понижении температуры и давления вдоль линии Видома сверхкритический флюид, изначально однородный, претерпевает следующие структурные превращения. В определенный момент флюид распадается на “микрокапли” и “микропузырьки”, образуя состояние, которое мы называем сверхкритической мезофазой. Сверхкритическая мезофаза является первой стадией разделения сверхкритического флюида на жидкость и газ. Разделение происходит на микроуровне. Мезофаза характеризуется переплетением жидко- и газоподобных микрообъектов, объединенных в кластеры. Показано, что область мезофазы простирается до уровня на 10 % выше критической температуры и примерно в 1,6 раза выше критического давления. Граничные точки мезофазы по плотности соответствуют примерно 75% и 125% плотности флюида в критической точке. В области мезофазы изотермы выглядят как прямые линии, что связано с тем, что мезофазу можно рассматривать как бинарную смесь жидкоподобных и газоподобных квазичастиц с очень близкими свойствами. Важно отметить, что сверхкритическая мезофаза принципиально отличается от мезофазы Вудкока (Woodcock). Вудкок ввел представление о сверхкритической мезофазе, полагая, что ее термодинамические границы определяются перколяционными переходами. Эту теорию критикуют за то, что она не удовлетворяет законам подобия и не описывает все экспериментальные данные.

Околокритическое состояние. По мере дальнейшего снижения температуры мезофаза трансформируется в иерархию жидко- и газоподобных объектов возрастающей сложности. Флюид может быть описан как ансамбль жидко- и газоподобных объектов разного размера с многоуровневой организацией. При приближении к критической температуре максимальный размер таких объектов устремляется к бесконечности. При дальнейшем понижении температуры (ниже критической температуры) жидко- и газоподобные объекты всех размеров постепенно исчезают, при этом фазы приобретают полную однородность. Здесь флюид существует в форме жидкой и газовой фаз в их обычном понимании.

Исследования выполнялись в рамках государственного задания, тема № 122022800272-4.

1. На М. Y. et al. Widom delta of supercritical gas–liquid coexistence. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2018, V.9, P. 1734-1738.

2. Yoon T. J. et al. A corresponding-state framework for the structural transition of supercritical fluids across the Widom delta. *The Journal of Chemical Physics*. 2019, V.150, 154503.

SUPERCRITICAL MESOPHASE: STRUCTURE AND PROPERTIES

Batalin O.Yu., Vafina N.G.

Oil and Gas research Institute, Moscow

oleg_batalin@mail.ru

Abstract. In some area near the Widom line, a peculiar state of a supercritical fluid was found being a specific mixture of liquid-like and gas-like microobjects, the nature of which is debatable. The authors have developed the Two-Phase Hierarchical Model which explains this fluid state.

Phenomenology. Studies of supercritical fluids have shown the existence of distinct liquid-like and gas-like states separated by the Widom line, which is an extension of the liquid-gas coexistence curve into the supercritical region. The Widom line is a part of the curve where several lines of response function maxima converge. This line divides the supercritical area into two regions with different dynamic regimes, liquid-like and gas-like. The transition between these two states during pseudo-boiling occurs over a large interval, resulting in a two-phase-like flow regime. In this area, the fluid exists in the two-phase-like state, which is a mixture of a liquid-like and a gas-like micro-object. The molecular structure has been studied using machine learning analysis and Voronoi tessellation. It has been found that molecules can be classified as belonging to a liquid-like or gas-like structure, with equal number fractions on the Widom line [1, 2]. Neutron imaging measurements showed that the water structure changes from bonded molecules to large voids with individual water clusters. Low-concentration droplets of around 100 Å diameter were observed close to the Widom line in the study of density fluctuations in supercritical CO₂. MD simulation results revealed that supercritical voids have a curved interface like bubbles.

Model. So, recent studies showed that supercritical fluids in the vicinity of the Widom line can be characterized as a mixture of “liquid-like” and “gas-like” molecules. To explain this phenomenon, the authors have developed a Two-Phase Hierarchical Model (THPM), which represents the fluid by a system of various size blocks nested in each other. The THPM shows that supercritical fluids within a certain region exist in a form of liquid-like and gas-like clusters and demonstrates the formation of a hierarchical structure, most pronounced near the critical point.

Supercritical mesophase. At elevated temperatures and pressures, a fluid exists in a supercritical state. As the temperature and pressure decrease, the supercritical fluid, initially homogeneous, undergoes the following structural transformations. At a certain point, the fluid breaks up into "micro-droplets" and "micro-bubbles", forming a two-phase-like state which we

call the supercritical mesophase. Thus, supercritical mesophase is the first stage of supercritical fluid separation into liquid and gas. The mesophase is characterized by intertwined microscopic formations with liquid-like and gas-like properties that are bound into clusters. The region of the mesophase extends to a level of 10% above the critical temperature and about 1.6 times the critical pressure. The boundary points in terms of density are approximately 75% and 125% of the critical point. In the mesophase region, the isotherms are straight lines, due to the fact that mesophase can be considered as a binary mixture of almost identical liquid-like and gas-like quasi-particles. It's important to note that the supercritical mesophase is fundamentally different from the Woodcock's mesophase. Woodcock introduced the concept of a supercritical mesophase, suggesting that its thermodynamic boundaries are related to percolation transitions. This theory is criticized because it does not satisfy the laws of similarity and does not describe all experimental data.

Near-critical state. As the temperature continues to decrease, the mesophase transforms into a hierarchy of liquid- and gas-like objects of increasing complexity, forming a multi-level hierarchical structure. The fluid can be described as an ensemble of various size liquid-like and gas-like type objects with a special hierarchical organization. At the critical temperature, the maximum size of these objects becomes infinite. As the temperature decreases further, the liquid-like and gas-like objects of all sizes gradually disappear, and the phases acquire complete homogeneity. Below the critical temperature, the fluid exists in liquid and gas phases in their usual sense.

The work was carried out according to the project № 122022800272-4 (ORGI RAS State Contract).

1. Ha M. Y. et al. Widom delta of supercritical gas–liquid coexistence. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2018, V.9, P. 1734-1738.
2. Yoon T. J. et al. A corresponding-state framework for the structural transition of supercritical fluids across the Widom delta. *The Journal of Chemical Physics*. 2019, V.150, 154503.

ПОЛУЧЕНИЕ ТВЁРДЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ И ТЕТРАОКТИЛ ДИГЛИКОЛЬАМИДА В СРЕДЕ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂

Костенко М.О.¹, Паренаго О.О.^{1,2}, Синёв М.Ю.³, Васютин П.Р.³

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*

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

³ *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва*

kostenko@supercritical.ru

Задача экстракции металлов из водных растворов часто встречается как в лабораторной практике, так и в промышленных масштабах. Для решения этой задачи хорошо себя зарекомендовали различные хелатирующие агенты (лиганды), например фосфиноксиды, фосфорорганические кислоты и эфиры, диамида малоновой и дигликолевой кислот и др. При жидкость-жидкостной экстракции такие вещества обычно используются в виде растворов в алифатических углеводородах, однако, этот метод имеет существенные недостатки, связанные с накоплением больших объёмов отходов и работой с токсичными легколетучими растворителями. Вследствие этого в процессах выделения и очистки редких и, особенно, радиоактивных металлов гораздо удобнее использовать твёрдые экстрагенты (ТВЭКС). ТВЭКС обычно получают импрегнированием твердых пористых матриц (сорбентов) хелатирующими агентами в средах подходящих растворителей с последующей отгонкой растворителя под вакуумом или механическим отделением (фильтрованием или декантацией) сорбента от остатков раствора [1].

N,N,N',N'-тетраоктил дигликольамид (ТОДГА) – один из наиболее перспективных хелатирующих агентов, позволяющих проводить экстракцию лантаноидов и актиноидов [2]. На основе этого лиганда известны ТВЭКС, получаемые импрегнацией в органические и композиционные органо-неорганические матрицы. При этом, интересным фактом является отсутствие публикаций, где описывалось бы получение таких материалов с использованием «классических» неорганических матриц (силикагелей, алюмогелей и т.д.).

Ранее авторами работы [3] была показана возможность импрегнационного получения ТВЭКС на основе ТОДГА и сверхсшитого полистирола в среде сверхкритического CO₂ (СК CO₂). Показано, что в сравнении с классической жидкофазной импрегнацией, в рамках рассматриваемого подхода можно существенно ускорить процесс

пропитки и исключить последующий процесс сушки. В настоящей работе рассматривается возможность замены дорогостоящих и, в некоторых аспектах, неудобных в работе органических полимерных сорбентов на неорганические (силикагели, алюмогели и активированные угли).

Полученные в работе результаты показывают перспективность использования неорганических адсорбентов в качестве носителей для ТОДГА. Подтверждена эффективность нанесения ТОДГА из среды СК CO₂. Определены основные параметры, влияющие на эффективность адсорбции ТОДГА из среды СК CO₂ и намечены возможные пути получения адсорбентов, обладающих повышенной ёмкостью по ТОДГА.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке АО «Прорыв»

Литература:

1. Tranter T.J. Solid-phase extraction technology for actinide and lanthanide separations in nuclear fuel reprocessing // *Advanced Separation Techniques for Nuclear Fuel Reprocessing and Radioactive Waste Treatment*. Elsevier, 2011. P. 377–413.
2. Ansari S.A. et al. N,N,N',N'-Tetraoctyl Diglycolamide (TODGA): A Promising Extractant for Actinide-Partitioning from High-Level Waste (HLW) // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2005. Vol. 23, № 4. P. 463–479.
3. Kostenko M., Parenago O. Adsorption of N,N,N',N'-Tetraoctyl Diglycolamide on Hypercrosslinked Polystyrene from a Supercritical Carbon Dioxide Medium // *Molecules*. 2021. Vol. 27, № 1. P. 31.

OR-24

PREPARATION OF SOLID PHASE METAL EXTRACTANTS BASED ON INORGANIC CARRIERS AND TETRAOCTYL DIGLYCOLAMIDE IN SUPERCRITICAL CO₂

Kostenko M.O.¹, Parenago O.O.^{1,2}, Sinev M.Yu.³, Vasyutin P.R.³

¹ *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow*

² *Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow*

³ *N.N. Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow*

kostenko@supercritical.ru

The problem of extracting metals from aqueous solutions is often found both in laboratory practice and on an industrial scale. To solve this problem, various chelating agents (ligands) have proven themselves well, for example: phosphine oxides, organophosphoric acids and esters, diamides of malonic and diglycolic acids, etc. In liquid-liquid extraction, such substances are usually used as solutions in aliphatic hydrocarbons, however, this method has significant disadvantages associated with the accumulation of large volumes of waste and work with toxic volatile solvents. As a result, it is much more convenient to use solid phase extractants (SPE) in the processes of isolation and purification of rare and, especially, radioactive metals. SPE is usually obtained by impregnation solid porous matrices (sorbents) with chelating agents in suitable solvent media, followed by evaporation of the solvent under vacuum or mechanical separation (filtration or decantation) of the sorbent from the solution residues [1].

N,N,N',N'-tetraoctyl diglycolamide (TODGA) is one of the most promising chelating agents allowing one to extract lanthanides and actinides [2]. SPE based on this ligand are known to be obtained by impregnation into organic and composite matrices. At the same time, an interesting fact is the absence of publications describing the production of such materials using "classical" inorganic matrices (silica, alumina, etc.).

Earlier, the authors of the work [3] showed the promise of SPE production based on TODGA and hypercrosslinked polystyrene by impregnation in supercritical CO₂ (SC CO₂) medium. It is shown that in comparison with the classical liquid-phase impregnation, considered approach makes it is possible to significantly accelerate the impregnation process and eliminate the subsequent drying process. This paper considers the possibility of replacing expensive and, in some aspects, inconvenient organic polymer sorbents with inorganic ones (silica, alumina and activated carbons).

The results obtained in the work show the prospects of inorganic adsorbents application as carriers for TODGA. The effectiveness of TODGA impregnation from SC CO₂ medium has

been confirmed. The main parameters affecting the TODGA adsorption from SC CO₂ are determined and possible ways of obtaining adsorbents with increased TODGA capacity are outlined.

Acknowledgements: The work was financially supported by JSC "Proryv"

References:

1. Tranter T.J. Solid-phase extraction technology for actinide and lanthanide separations in nuclear fuel reprocessing // *Advanced Separation Techniques for Nuclear Fuel Reprocessing and Radioactive Waste Treatment*. Elsevier, 2011. P. 377–413.
2. Ansari S.A. et al. N,N,N',N'-Tetraoctyl Diglycolamide (TODGA): A Promising Extractant for Actinide-Partitioning from High-Level Waste (HLW) // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2005. Vol. 23, № 4. P. 463–479.
3. Kostenko M., Parenago O. Adsorption of N,N,N',N'-Tetraoctyl Diglycolamide on Hypercrosslinked Polystyrene from a Supercritical Carbon Dioxide Medium // *Molecules*. 2021. Vol. 27, № 1. P. 31.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ НЕИДЕАЛЬНЫХ РЕАКЦИОННЫХ СИСТЕМ И
МОДЕЛИРОВАНИЕ СКФ ПРОЦЕССОВ

Товбин Ю.К.

ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

В докладе изложены основы молекулярной теории неидеальных реакционных систем и возможности ее применения в СКФ процессах. Теория учитывает межмолекулярные взаимодействия, которые меняют эффективную энергию активации элементарных стадий. Это позволяет ей описывать скорости элементарных стадий для произвольных температур и плотностей реагентов в разных фазах в рамках теории абсолютных скоростей реакций (ТАСР).

Дано объяснение почему нельзя использовать коэффициенты активности в ТАСР, и необходимость учета эффектов корреляции между взаимодействующими молекулами, чтобы обеспечить *самосогласованность* описания скоростей стадий в прямом и обратном направлениях с равновесным распределением компонентов системы, как фундаментального положения термодинамики в теории неидеальных реакционных систем.

Область СКФ процессов имеет повышенные значения температура и давления по сравнению со стандартными условиями, и оба фактора по-разному влияют на характеристики объемных и поверхностных процессов. Так для процессов адсорбции хорошо известно, что повышение температуры уменьшает величину адсорбции, тогда как увеличение давления увеличивает величину адсорбции.

Обсуждается применение данной теории в широкой области изменения параметров состояния (давления и температуры) при расчете элементарных моно- и бимолекулярных реакций, а также диссипативных коэффициентов в сверхкритических условиях. Дана краткая характеристика состояния моделирования СКФ процессов.

АЭРОГЕЛИ – НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ И ФАРМАЦЕВТИКИ

Меньшутина Н.В.*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,**chemcom@muctr.ru*

Различные типы аэрогелей: органические, неорганические, гибридные, – можно использовать для медицины и фармацевтики [1]. Ряд веществ, из которых можно делать аэрогели, разрешены Государственной Фармакопеей или прошли апробацию при изготовлении медицинских изделий.

Для медицинских изделий используются такие биосовместимые материалы как полисахариды (альгинат, желатин, хитозан, гиалуроновая кислота и другие), протеины (коллаген, эластин, овальбумин и другие.), создаются гибридные аэрогели, например, коллаген и альгинат [2]. Аэрогели на основе этих материалов обладают такими ключевыми преимуществами, как биосовместимость и безопасность при использовании, способность принимать форму раны или полости, высокая сорбционная емкость (до 70 г/г), предотвращение вторичного инфицирования раны, стимуляция регенеративных процессов, защита от внешних травмирующих воздействий, механическая прочность, возможность безопасного извлечения их из раны, отсутствие цитотоксичности, возможность внедрения лекарственных средств из группа антисептиков, антибиотиков, анестетиков [1,3]. На основе биосовместимых материалов изготавливаются аэрогели различной формы и назначения: тампонирующие материалы, микрочастицы, гидроколлоидные пластыри, губчатые повязки, противоожоговые повязки, спреи и аэрозоли. В последнее время большой интерес вызывают разработки гемостатических сорбционных медицинских изделий, изделий для регенерации различных дефектов, в том числе костных, функциональные материалы для челюстно-лицевой хирургии, персонализированные изделия, полученные с использованием 3D-печати [3,4]. Печать гелевыми материалами с последующей сверхкритической сушкой позволяет получать изделия заданной формы и размеров с иерархическим распределением пор. Получаемые аэрогели в будущем можно будет использовать в качестве имплантатов [5,6].

Большой интерес аэрогели представляют, как средства доставки активных фармацевтических ингредиентов в силу того, что аэрогели обладают высокой пористостью, обусловленной наличием мезопор, которые в свою очередь благоприятны для сохранения активных фармацевтических ингредиентов в аморфном состоянии [7]. Кроме того, представляется перспективным использованием частиц аэрогелей, наполненных активными фармацевтическими ингредиентами, в качестве ингаляторных и

назальных средств доставки. Проведено большое количество экспериментальных работ по подбору размеров частиц, созданию лекарственных композиций сухих назальных спреев для лечения социально значимых заболеваний (проект Министерства образования и науки Российской Федерации № 075-15-2020-792). Проведены исследования на крысах совместно с НМИЦ психиатрии и наркологии им. В.П. Сербского, подтвердившие перспективность разработки таких композиций [8]. Разработаны технологии и оборудование для их получения.

1. Аэрогели: основы получения и области применения: учеб. пособие / Н.В. Меньшутина, П.Ю. Цыганков, Д.Д. Ловская, А.Е. Лебедев, Е.В. Гусева, Е.А. Лебедев. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020. – 140 с.
2. Muñoz-Ruiz A. et al. Synthesis and Characterization of a New Collagen-Alginate Aerogel for Tissue Engineering // *J Nanomater.* 2019. Vol. 2019. P. 1–10.
3. Lovskaya D. et al. Chitosan-Based Aerogel Particles as Highly Effective Local Hemostatic Agents. Production Process and In Vivo Evaluations // *Polymers.* 2020. Vol. 12, № 9. P. 2055.
4. Menshutina N. et al. Extrusion-Based 3D Printing for Highly Porous Alginate Materials Production // *Gels.* 2021. Vol. 7, № 3. P. 92.
5. Патент № 2743425 Российская Федерация, МПК А61К 9/70 (2006.01), А61К 31/722 (2006.01), А61L 15/22 (2006.01). ГЕМОСТАТИЧЕСКОЕ СРЕДСТВО НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНОВОГО АЭРОГЕЛЯ : 2020112625 : заявл. 27.03.2020 : опубл. 18.02.2021 / Меньшутина Наталья Васильевна, Ловская Дарья Дмитриевна, Лебедев Артем Евгеньевич, Быков Владимир Николаевич, Назаров Виктор Борисович.
6. Патент № 2757593 Российская Федерация, МПК С09К 11/06 (2006.01). Люминофорный материал на основе металлоорганических комплексов однородно распределенных в объеме аэрогеля и способ его получения : 2020140887 : заявл. 11.12.2020 : опубл. 19.10.2021 / Лебедев Артем Евгеньевич, Меньшутина Наталья Васильевна, Сулова Екатерина Николаевна, Худеев Илларион Игоревич, Аветисов Игорь Христофорович, Казьмина Ксения Вадимовна, Аветисов Роман Игоревич.
7. Lovskaya D., Menshutina N. Alginate-Based Aerogel Particles as Drug Delivery Systems: Investigation of the Supercritical Adsorption and In Vitro Evaluations // *Materials.* 2020. Vol. 13, № 2. P. 319–329.
8. Menshutina N. et al. Chitosan Aerogel Particles as Nasal Drug Delivery Systems // *Gels.* 2022. Vol. 8, № 12. P. 796.

Various types of aerogels: organic, inorganic, hybrid can be used for medicine and pharmaceuticals [1]. Some substances from which aerogels can be made are approved by the Pharmacopoeia or have been tested in the preparation of medical products.

For medical products, biocompatible materials such as polysaccharides (alginate, gelatin, chitosan, hyaluronic acid, and others), proteins (collagen, elastin, ovalbumin, and others) are used, and hybrid aerogels, such as collagen and alginate, are created [2]. Aerogels based on these materials have such key advantages as biocompatibility and safety in use, the ability to take the form of a wound or cavity, high sorption capacity (up to 70 g/g), prevention of secondary infection of the wound, stimulation of regenerative processes, protection from external traumatic influences, mechanical strength, the ability to safely remove from the wound, the absence of cytotoxicity, the possibility of introducing drugs from the group of antiseptics, antibiotics, anesthetics [1,3]. On the basis of biocompatible materials, aerogels of various shapes and purposes are made: plugging materials, microparticles, hydrocolloid plasters, spongy dressings, anti-burn dressings, sprays and aerosols. Recently, the development of hemostatic sorption medical products, products for the regeneration of various defects, including bone defects, functional materials for maxillofacial surgery, and personalized products obtained using 3D printing have attracted great interest [3,4]. Printing with gel materials followed by supercritical drying makes it possible to obtain products of a given shape and size with a hierarchical distribution of pores. The resulting aerogels can be used as implants in the future [5,6].

Aerogels are of great interest as a means of delivering active pharmaceutical ingredients due to the fact that aerogels have a high porosity due to the presence of mesopores, which, in turn, are favorable for preserving the active pharmaceutical ingredients in an amorphous state [7]. In addition, it appears promising to use active pharmaceutical ingredient-filled aerogel particles as inhaler and nasal delivery vehicles. A large number of experimental works have been carried out on the selection of particle sizes, the creation of medicinal compositions of dry nasal sprays for the treatment of socially significant diseases (project of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation No. 075-15-2020-792). Studies were carried out on rats in cooperation with the V.P. Serbsky National Medical Research Center for Psychiatry and Narcology, which confirmed the prospects for the development of such compositions [8]. Technologies and equipment for their production have been developed.

1. Аэрогели: основы получения и области применения: учеб. пособие / Н.В. Меньшутина, П.Ю. Цыганков, Д.Д. Ловская, А.Е. Лебедев, Е.В. Гусева, Е.А. Лебедев. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020. – 140 с.
2. Muñoz-Ruiz A. et al. Synthesis and Characterization of a New Collagen-Alginate Aerogel for Tissue Engineering // *J Nanomater.* 2019. Vol. 2019. P. 1–10.
3. Lovskaya D. et al. Chitosan-Based Aerogel Particles as Highly Effective Local Hemostatic Agents. Production Process and In Vivo Evaluations // *Polymers.* 2020. Vol. 12, № 9. P. 2055.
4. Menshutina N. et al. Extrusion-Based 3D Printing for Highly Porous Alginate Materials Production // *Gels.* 2021. Vol. 7, № 3. P. 92.
5. Патент № 2743425 Российская Федерация, МПК А61К 9/70 (2006.01), А61К 31/722 (2006.01), А61L 15/22 (2006.01). ГЕМОСТАТИЧЕСКОЕ СРЕДСТВО НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНОВОГО АЭРОГЕЛЯ : 2020112625 : заявл. 27.03.2020 : опубл. 18.02.2021 / Меньшутина Наталья Васильевна, Ловская Дарья Дмитриевна, Лебедев Артем Евгеньевич, Быков Владимир Николаевич, Назаров Виктор Борисович.
6. Патент № 2757593 Российская Федерация, МПК С09К 11/06 (2006.01). Люминофорный материал на основе металлоорганических комплексов однородно распределенных в объеме аэрогеля и способ его получения : 2020140887 : заявл. 11.12.2020 : опубл. 19.10.2021 / Лебедев Артем Евгеньевич, Меньшутина Наталья Васильевна, Сулова Екатерина Николаевна, Худеев Илларион Игоревич, Аветисов Игорь Христофорович, Казьмина Ксения Вадимовна, Аветисов Роман Игоревич.
7. Lovskaya D., Menshutina N. Alginate-Based Aerogel Particles as Drug Delivery Systems: Investigation of the Supercritical Adsorption and In Vitro Evaluations // *Materials.* 2020. Vol. 13, № 2. P. 319–329.
8. Menshutina N. et al. Chitosan Aerogel Particles as Nasal Drug Delivery Systems // *Gels.* 2022. Vol. 8, № 12. P. 796.

МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Чернов В.И.^а, Зефиоров В.В.^{а,б}, Эльманович И.В.^{а,б}.

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

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

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

Аэрогели – пористые материалы с низкой плотностью и высокой удельной площадью поверхности. Среди всего многообразия аэрогелей углеродные аэрогели особенно интересны благодаря уникально высокой удельной площади поверхности, возможности точной подстройки размера пор, а также возможности создания функциональных композитов на их основе [1].

Как показано в ряде работ [2,3], допирование углеродных аэрогелей оксидами металлов улучшает их каталитические и электрокаталитические свойства, поэтому для практических задач был бы весьма полезен простой и быстрый способ внедрения оксидов металлов в углеродную матрицу. Однако, изложенные в литературе подходы к внедрению производных металлов в углеродные аэрогели как правило включают несколько трудоёмких шагов и требуют немалых затрат времени [4,5]. В данной работе предложен новый быстрый и эффективный метод допирования углеродных аэрогелей в среде сверхкритического диоксида углерода.

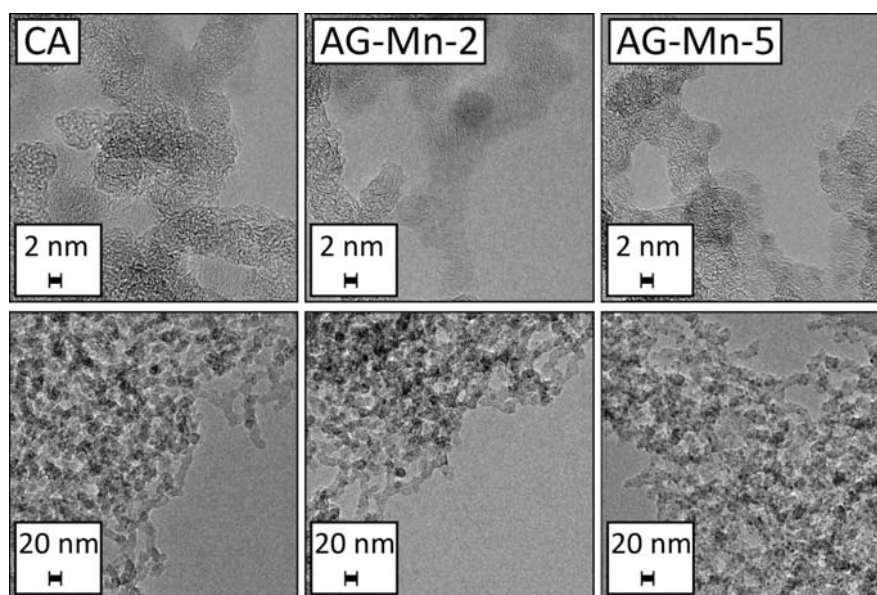


Рис. 1. ПЭМ-изображения чистого углеродного аэрогеля (левый столбец) и углеродных аэрогелей, допированных оксидом марганца при меньшей (центральный столбец) и большей (правый столбец) загрузке прекурсора.

В нашей предыдущей работе [6] был предложен эффективный метод синтеза монолитных аэрогелей оксидов металлов, основанный на термоокислительном разложении карбониллов соответствующих металлов. Было показано, что при высокотемпературной экспозиции карбониллов металлов в сверхкритическом диоксиде углерода в присутствии кислорода зародыши трёхмерной пористой структуры формируются равномерно по всему доступному молекулам объёму. В данной работе была проведена совместная экспозиция карбонила металла и монолитного углеродного аэрогеля при высокой температуре. Поскольку поры последнего обычно имеют диаметр доступный для растворённого в сверхкритическом флюиде карбонила, то формирование частиц оксида металла в порах углеродного аэрогеля происходило равномерно по их объёму.

Образец	Прекурсор (карбонил)	Масса карбонила, мг	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Объём пор, см ³ /г	Диаметр пор, нм
C_AG			841	0,57	3,28
AG_Mn_2	Mn ₂ (CO) ₁₀	21,2	682	0,48	3,16
AG_Mn_3	Mn ₂ (CO) ₁₀	10,8	670	0,57	3,15
AG_Mn_4	Mn ₂ (CO) ₁₀	39,5	672	0,51	3,16
AG_Mn_5	Mn ₂ (CO) ₁₀	50,0	611	0,46	3,03
AG_Fe_1	Fe ₃ (CO) ₁₂	10,3	757	0,61	3,03
AG_Fe_3	Fe ₃ (CO) ₁₂	19,9	673	0,58	3,02
AG_W_1	C ₆ O ₆ W	9,7	653	0,58	3,16
AG_W_3	C ₆ O ₆ W	29,9	536	0,51	3,14

Таблица 1.

Характеристики композитных аэрогелей и сравнение с углеродным аэрогелем (C_AG)

В работе были синтезированы углеродные аэрогели, допированные оксидами переходных металлов: Mn, Fe, W. Наличие металла в образцах было подтверждено с помощью спектроскопии характеристических потерь энергии электронами. Структура композитов была исследована с помощью ПЭМ высокого разрешения (рис. 1), подтвердившего композитную структуру всех синтезированных образцов. Для всех композитных аэрогелей было измерено распределение частиц оксида металла по размерам. Показано, что частицы относятся к мелкодисперсному классу, их размер слабо зависит от доли металла в образце и лежит с учётом погрешности в диапазоне 1–8 нм. По изотермам низкотемпературной адсорбции азота с помощью методов Брунауэра-Эммета-Теллера и Барретта-Джойнера-Халенды измерены удельная площадь поверхности, объём и средний диаметр пор (таблица 1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moreno-Castilla C., Maldonado-Hódar F. J. Carbon aerogels for catalysis applications: An overview // *Carbon*. 2005. № 3 (43). С. 455–465
2. Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Gunten U. von Metal-doped carbon aerogels as catalysts during ozonation processes in aqueous solutions // *Water Research*. 2006. № 18 (40). С. 3375–3384
3. Wang S. et al. Comparative study of metal-doped carbon aerogel: Physical properties and electrochemical performance // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018. (809). С. 111–116
4. Baumann T. F. et al. Synthesis and Characterization of Copper-Doped Carbon Aerogels // *Langmuir*. 2002. № 18 (18). С. 7073–7076
5. Saqing C. D. et al. Preparation of Platinum/Carbon Aerogel Nanocomposites Using a Supercritical Deposition Method // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004. № 23 (108). С. 7716–7722
6. Zefirov V. V. et al. Thermal decomposition of manganese carbonyl in supercritical CO₂ as a simple and effective approach to obtain manganese oxide aerogels // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2019. № 1 (92). С. 116–123

MODIFICATION OF CARBON AEROGELS WITH METAL OXIDES USING
SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDEChernov V.I.^a, Zefirov V.V.^{a,b}, Elmanovich I.V.^{a,b}.^a *Moscow State University. M.V. Lomonosov, Faculty of Physics, Leninskiye Gory 1-2, Moscow, 119991*^b *Institute of Organoelement Compounds A.N. Nesmeyanov RAS, st. Vavilov 28, Moscow, 119991**E-mail: vv.zefirov@physics.msu.ru*

Aerogels are porous materials with low density and high specific surface area. Among the variety of aerogels, carbon aerogels are of particular interest due to their uniquely high specific surface area, the possibility of fine tuning the pore size, and the possibility of creating functional composites based on them [1].

As shown in a number of works [2, 3], the doping of carbon aerogels with metal oxides improves their catalytic and electrocatalytic properties; therefore, a simple and fast method for introducing metal oxides into a carbon matrix would be very useful for practical issues. However, the approaches of incorporation of metal derivatives into carbon aerogels described in the literature usually include several laborious steps and require considerable time [4, 5]. In this paper, we propose a new fast and efficient method for doping carbon aerogels in a supercritical carbon dioxide medium.

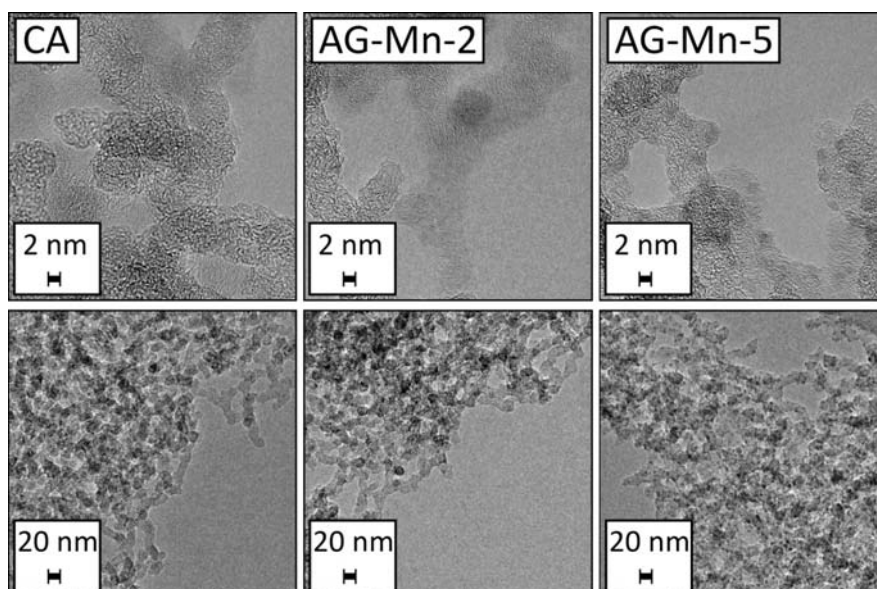


Fig. 1. TEM images of pure carbon aerogel (left column) and carbon aerogels doped with manganese oxide at lower (central column) and higher (right column) precursor loadings.

In our previous work [6], we proposed an efficient method for the synthesis of monolithic metal oxide aerogels based on the thermal oxidative decomposition of carbonyls of the corresponding metals. It was shown that during high-temperature exposure of metal carbonyls in supercritical carbon dioxide in the presence of oxygen, nuclei of a three-dimensional porous structure are formed uniformly over the entire volume accessible to molecules. In this work, a joint exposure of a metal carbonyl and a monolithic carbon aerogel at a high temperature was carried out. Since the pores of the latter usually have a diameter accessible to carbonyl dissolved in the supercritical fluid, the formation of metal oxide particles in the pores of the carbon aerogel occurred uniformly over their volume.

Образец	Прекурсор (карбонил)	Масса карбонила, мг	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Объём пор, см ³ /г	Диаметр пор, нм
C_AG			841	0,57	3,28
AG_Mn_2	Mn ₂ (CO) ₁₀	21,2	682	0,48	3,16
AG_Mn_3	Mn ₂ (CO) ₁₀	10,8	670	0,57	3,15
AG_Mn_4	Mn ₂ (CO) ₁₀	39,5	672	0,51	3,16
AG_Mn_5	Mn ₂ (CO) ₁₀	50,0	611	0,46	3,03
AG_Fe_1	Fe ₃ (CO) ₁₂	10,3	757	0,61	3,03
AG_Fe_3	Fe ₃ (CO) ₁₂	19,9	673	0,58	3,02
AG_W_1	C ₆ O ₆ W	9,7	653	0,58	3,16
AG_W_3	C ₆ O ₆ W	29,9	536	0,51	3,14

Table 1. Characteristics of composite aerogels and comparison with carbon aerogel (C_AG).

In this work, carbon aerogels doped with oxides of transition metals: Mn, Fe, W were synthesized. The presence of metal in the samples was confirmed by spectroscopy of the characteristic energy loss by electrons. The structure of the composites was studied using high-resolution TEM (Fig. 1), which confirmed the composite structure of all synthesized samples. For all composite aerogels, the size distribution of metal oxide particles was measured. It is shown that the particles belong to the finely dispersed class, their size weakly depends on the proportion of metal in the sample and lies within the range of 1–8 nm, taking into account the error. Based on the isotherms of low-temperature nitrogen adsorption using the BET and BJH methods, the specific surface area, volume, and average pore diameter were measured (Table 1).

The work was supported by the Russian Science Foundation (21-13-00143)

BIBLIOGRAPHY

1. Moreno-Castilla C., Maldonado-Hódar F. J. Carbon aerogels for catalysis applications: An overview // Carbon. 2005. № 3 (43). С. 455–465

2. Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Gunten U. von Metal-doped carbon aerogels as catalysts during ozonation processes in aqueous solutions // *Water Research*. 2006. № 18 (40). C. 3375–3384
3. Wang S. et al. Comparative study of metal-doped carbon aerogel: Physical properties and electrochemical performance // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018. (809). C. 111–116
4. Baumann T. F. et al. Synthesis and Characterization of Copper-Doped Carbon Aerogels // *Langmuir*. 2002. № 18 (18). C. 7073–7076
5. Saqing C. D. et al. Preparation of Platinum/Carbon Aerogel Nanocomposites Using a Supercritical Deposition Method // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004. № 23 (108). C. 7716–7722
6. Zefirov V. V. et al. Thermal decomposition of manganese carbonyl in supercritical CO₂ as a simple and effective approach to obtain manganese oxide aerogels // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2019. № 1 (92). C. 116–123

МОДИФИКАЦИЯ ХИТОЗАНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА:
ФОРМИРОВАНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Саид-Галиев Э.Е., Хохлов А.Р.

ИНЭОС РАН

E-mail: ernest@ineos.ac.ru

В настоящее время хитозан является самым популярным полисахаридом после целлюлозы. Представляя собой деацетилированное производное хитина, выделяемого из панцирей крабовых, он обладает антимикробной, ранозаживляющей, противоожоговой, антиоксидантной, фунгицидной активностью и характеризуется еще рядом ценных свойств, наряду с биосовместимостью и биodeградируемостью. Однако, все эти свойства весьма желательно усилить. Поэтому хитозан подвергается различным видам модификации. Поскольку хитозан применяется в медицинской, пищевой и косметической индустрии, к созданным на его основе материалам предъявляются высокие требования по чистоте. Поэтому в качестве среды модификации и также самого модификатора оказался весьма ценным сверхкритический диоксид углерода (СК CO₂). Классический пример – полисахаридные аэрогели, где сушка из СК CO₂ является ключевой стадией технологии и без его применения невозможно достичь высокой площади поверхности пористого материала. Хитозан не растворим в чистом СК CO₂ даже при самых жестких условиях, но умеренно растворим в нем при большом содержании воды в кислой среде. Хитозан в равновесных условиях при 20° С содержит ~ 6% воды. Степень равновесного набухания составляет ту же величину, то есть, СК CO₂ вытесняет воду. По данным МУРР хитозан высокомолекулярный содержит микропористую фракцию с размерами 1-3 нм и широкую мезофракцию вплоть до ~ 60 нм. Обработка в СК CO₂ приводит к общему снижению пористости и некоему возрастанию вклада микро пористой фракции. Однако, хитозан не стандартен по структуре и поэтому результаты воздействия на него СК CO₂ могут быть различными в зависимости от образца. В настоящем докладе мы представляем модификацию хитозана функциональными добавками (ФД), в качестве которых рассматриваются нано частицы металлов: Cu, Ag, Zn, и БАВ (конкретно, ибупрофен). Материалами являются метал-полимерные био нано композиты, молекулярно-полимерные и гибридные композиты, содержащие ибупрофен и нано частицы Ag⁰. Разработана технология получения, изучены их структура и состав. Для метал-полимерных нано композитов изучено их антимикробное действие по отношению к *E. coli*, *S. epidermidis* и споровой формы *B. cereus*. Серебряные Ag⁰ и Cu⁰ нано композиты хитозана, полученные в СК CO₂, подавляли рост не только указанных бактерий, но и

споровой формы. Этому способствовал малый размер nano частиц (1-3 нм). Стало также очевидным, что нейтральные nano частицы, также как и их катионы, обладают высокой антимикробной активностью. Ag-и Cu-хитозановые nano композиты с исследованной нами структурой в рамках совместного гранта РФФИ-STDF с Египтом были изучены в Гизе в качестве метал-nano биокompозитов, установлена высокая активность в борьбе с выпреванием проростков хлопчатника, а также противогрибковая активность при обработке фуража крупного рогатого молочного скота. Композиты были позиционированы как новое поколение экологически дружелюбных метал-nano полисахаридных композитов. В развитие этих работ нами был создан новый медицинский материал – хитозан-коллагеновая хирургическая губка «Коллахит-Г» была импрегнирована ибупрофеном (до 22 вес.%) и далее был разработан гибридный композит, содержащий ибупрофен и nano частицы Ag^0 , обладающий антисептическими, анестезирующими и бактерицидными свойствами. С помощью трех моделей, описывающих процесс “drug-relese” изучен выход ибупрофена в фосфатный буфер, определено время выхода и показано, что диффузия ибупрофена из губки является классической, подчиняющейся закону Фика и что nano частицы серебра не изменяют характера диффузии.

**MODIFICATION OF CHITOSAN IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE:
FORMATION, STRUCTURE, AND PROPERTIES OF THE PRODUCED MATERIALS**

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

INEOS RAS

E-mail: ernest@ineos.ac.ru

Currently, chitosan is the most popular polysaccharide after cellulose. Being a deacetylated derivative of chitin isolated from crab shells, it has antimicrobial, wound healing, anti-burn, antioxidant, fungicidal activity and is characterized by a number of valuable properties, along with biocompatibility and biodegradability. However, all these properties are highly desirable to enhance. Therefore, chitosan undergoes various types of modification. Since chitosan is used in the medical, food and cosmetic industries, high purity requirements are imposed on the materials created on its basis. Therefore, supercritical carbon dioxide (SC CO₂) turned out to be very valuable as a modification medium and also as a modifier itself. A classic example is polysaccharide aerogels, where drying from SC CO₂ is a key stage of technology and without its use it is impossible to achieve a high surface area of the porous material. Chitosan is insoluble in pure SC CO₂ even under the most severe conditions, but moderately soluble in it at a high water content in an acidic medium. Chitosan under equilibrium conditions at 20° C contains ~ 6% water. The degree of equilibrium swelling is the same value, that is, SC CO₂ displaces water. According to the SAXS data, high molecular weight chitosan contains a microporous fraction with sizes of 1–3 nm and a wide mesofraction up to ~60 nm. Treatment in SC CO₂ leads to a general decrease in porosity and a slight increase in the contribution of the microporous fraction. However, chitosan is not standard in structure and therefore the results of exposure to SC CO₂ may be different depending on the sample. In this report, we present the modification of chitosan with functional additives (FD), which are metal nanoparticles: Cu, Ag, Zn, and BAS (specifically, ibuprofen). The materials are metal-polymer bio nano composites, molecular-polymer and hybrid composites containing ibuprofen and Ag⁰ nanoparticles. The production technology has been developed, their structure and composition have been studied. For metal-polymer nanocomposites, their antimicrobial activity against *E. coli*, *S. epidermidis*, and the spore form of *B. cereus* was studied. Silver Ag⁰ and Cu⁰ nanocomposites of chitosan obtained in SC CO₂ inhibited the growth of not only these bacteria, but also the spore form. This was facilitated by the small size of nanoparticles (1-3 nm). It also became obvious that neutral nanoparticles, as well as their cations, have high antimicrobial activity. Ag- and Cu-chitosan nanocomposites with the structure studied by us within the framework of a joint RFBR-STDF grant with Egypt were studied in Giza as metal-nano biocomposites active in the fight against

decay of cotton seedlings and against fungal mold in the fodder of dairy cattle. The composites were positioned as a new generation of environmentally friendly metal-nano polysaccharide fungicides. In the development of these works, we created a new medical material. A chitosan-collagen surgical sponge "Collakhit-G" was impregnated with ibuprofen (up to 22 wt.%) and then a hybrid composite was developed containing ibuprofen and Ag⁰ nanoparticles, which has antiseptic, anesthetic and bactericidal properties. With the help of three models describing the "drug-release" process, the release of ibuprofen into phosphate buffer was studied. The release time was determined, and it was shown that the diffusion of ibuprofen from the sponge is classical, obeying Fick's law, and that silver nanoparticles do not change the nature of diffusion.

СМЕШЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ В
ПРОЦЕССЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПО МЕТОДУ SEDSВ.Ф. Хайрутдинов¹, И.Ш. Хабриев¹, Ф.М. Гумеров¹, И.М. Абдулагатов^{1,2}¹ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань. Россия² Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН г. Махачкала. Россияkvener@yandex.ru

Развитие промышленности постоянно требует создания новых полимерных материалов с более высокими эксплуатационными характеристиками. Одним из способов решения этой задачи является использование смесей полимеров, особенно на базе известных крупнотоннажных материалов, таких как полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), поликарбонат (ПК), полиэтилентерефталат (ПЭТ) и поливинилхлорид (ПВХ), занимающих лидирующие места по объемам потребления.

При этом необходимо отметить, что отходы этих полимеров тоже достаточно велики и проблема их вторичного использования, в том числе и в виде смесей является актуальной задачей.

В настоящее время одним из перспективных направлений смешения и диспергирования полимерных материалов является достаточно большая группа методов, использующих процессы с участием сверхкритических флюидных сред и, несомненно, сверхкритического диоксида углерода. В отличие же от традиционных методов смешения и измельчения эти высокочувствительные к режиму осуществления процесса технологии позволяют получать однородные, с определенными физико-химическими свойствами и размерами частицы.

В работе приведены результаты экспериментального исследования растворимости вышеперечисленных полимеров в органических растворителях в интервале температур 308–373 К при атмосферном давлении. Представлены результаты совместного диспергирования полимерных смесей ПВХ и ПЭ, ПЭТ и ПК, ПК и ПЭ, ПП и СКЭПТ осуществленного в диапазоне давлений 8.0–25 МПа при температурах 313–333 с использованием метода SEDS. Исследованы кинетики кристаллизации и превращения фаз в смесях полимеров, полученных смешением в расплаве и с использованием метода SEDS. Приведены результаты исследования физико-механических характеристик исследуемых смесей.

В результате осуществления смешения полимеров, в зависимости от вида полимеров, получены сложные морфологические структуры, такие как фибриллы, узелки, хлопья, спиралевидные черви и названная нами структура типа «кораллов», а также их комбинации. На рисунке 1 представлены некоторые морфологические структуры полимерных смесей.

По результатам исследования диаграмм «плавление-кристаллизация-плавление» образцов процесса диспергирования можно сделать вывод, что для всех пар полимеров теплота плавления смесей, полученных смешением с использованием метода SEDS, намного больше теплоты плавления смесей, полученных смешением в расплаве.

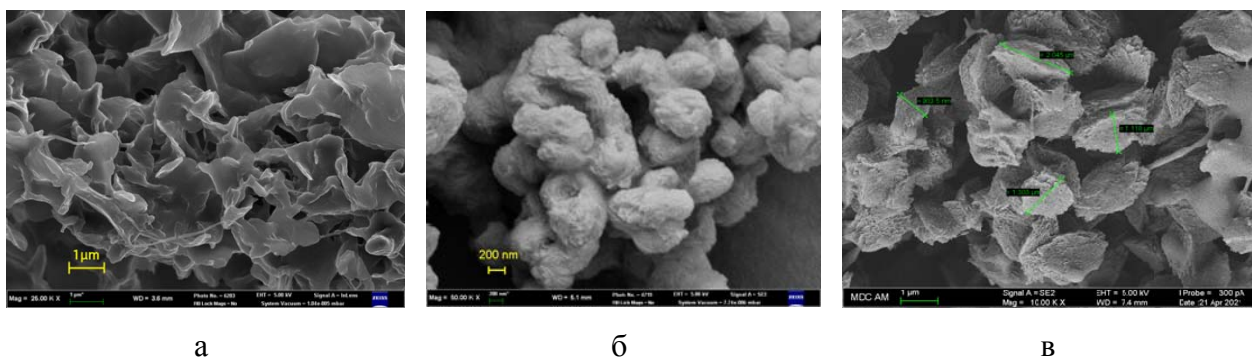


Рис. 1. СЭМ изображения и внешний вид полимерных смесей, полученных в результате диспергирования по методу SEDS: а) - ПВХ / ПЭ; б)- ПЭ/ПК; в) – ПП-СКЭПТ.

Также можно констатировать, что смешение в рамках метода SEDS приводит к увеличению степени кристалличности и соответственно к совершенствованию структуры полимерной матрицы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-73-10029, <https://rscf.ru/project/19-73-10029/>.

**MIXING OF THERMODYNAMICLY INCOMPATIBLE POLYMERS DURING SEDS
DISPERSION**

V.F. Khairutdinov¹, I.Sh. Khabriev¹, F.M. Gumerov¹, I.M. Abdulagatov^{1,2}

¹*Kazan National Research Technological University, Kazan. Russia;*

²*Dagestan State University, Makhachkala, Russia*

kvener@yandex.ru

The development of industry constantly requires the creation of new polymeric materials with higher performance characteristics. One of the ways to solve this problem is the use of polymer blends, especially those based on well-known large-tonnage materials such as polyethylene (PE), polypropylene (PP), polycarbonate (PC), polyethylene terephthalate (PET) and polyvinyl chloride (PVC), which occupy leading positions in terms of volume consumption.

At the same time, it should be noted that the waste of these polymers is also quite large, and the problem of their recycling, including in the form of mixtures, is an urgent task.

Currently, one of the promising directions for mixing and dispersing polymeric materials is a fairly large group of methods that use processes involving supercritical fluid media and, undoubtedly, supercritical carbon dioxide. In contrast to traditional methods of mixing and grinding, these technologies, highly sensitive to the mode of implementation of the process, make it possible to obtain homogeneous particles with certain physicochemical properties and particle sizes.

The paper presents the results of an experimental study of the solubility of the above polymers in organic solvents in the temperature range of 308–373 K at atmospheric pressure. The results of joint dispersion of PVC and PE, PET and PC, PC and PE, PP and EPDM polymer mixtures carried out in the pressure range of 8.0–25 MPa at temperatures of 313–333 using the SEDS method are presented. The kinetics of crystallization and phase transformation in polymer mixtures obtained by mixing in a melt and using the SEDS method have been studied. The results of the study of the physical and mechanical characteristics of the studied mixtures are presented.

As a result of mixing polymers, depending on the type of polymers, complex morphological structures were obtained, such as fibrils, nodules, flakes, spiral worms and the “coral” type structure we named, as well as their combinations. Figure 1 shows some morphological structures of polymer blends. Based on the results of studying the “melting-crystallization-melting” diagrams of samples of the dispersion process, it can be concluded that

for all pairs of polymers, the heat of fusion of mixtures obtained by mixing using the SEDS method is much higher than the heat of fusion of mixtures obtained by mixing in a melt.

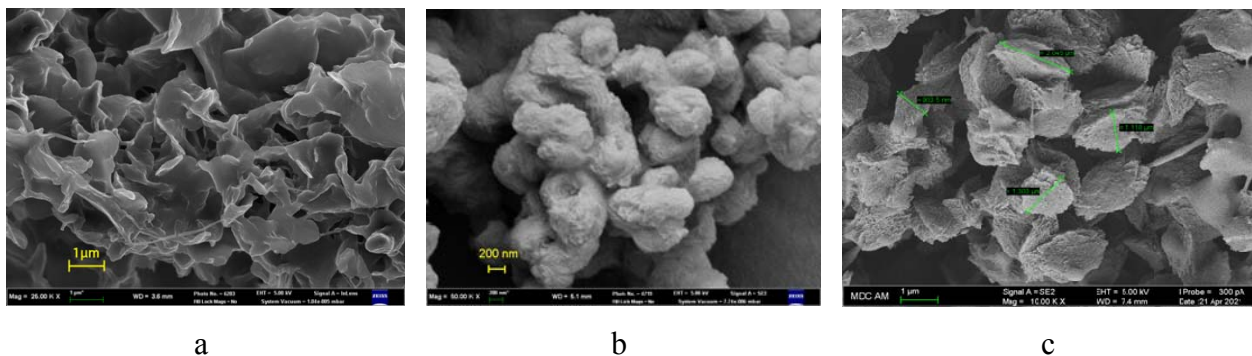


Fig. 1. SEM images and appearance of polymer mixtures obtained as a result of dispersion by the SEDS method: a) - PVC / PE; b) - PE / PC; c) - PP-SKEPT.

It can also be stated that mixing within the framework of the SEDS method leads to an increase in the degree of crystallinity and, accordingly, to an improvement in the structure of the polymer matrix.

The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 19-73-10029, <https://rscf.ru/en/project/19-73-10029/>.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫХОДА МИКРОНИЗАЦИИ ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ
АНТИСОЛЬВЕНТНОМ ОСАЖДЕНИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ РАСТВОРИМОСТИ
МИКРОНИЗУЕМОЙ СУБСТАНЦИИ В СМЕСЯХ CO₂ - РАСТВОРИТЕЛЬ

Воробей А.М.¹, Зуев Я. И.¹, Паренаго О. О.^{1,2}

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

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

vorobei@supercritical.ru

Метод сверхкритического антисольвентного осаждения (SAS – Supercritical AntiSolvent precipitation) представляет собой перспективный подход микронизации, позволяющий получать частицы с узким распределением по размеру заданной морфологии. «Движущей силой» процесса SAS является пересыщение в системе CO₂ - растворитель - микронизируемое вещество, определяющее скорости зародышеобразования и роста частиц. Поэтому для прогнозирования морфологии и размера получаемых методом SAS частиц необходимо знать растворимость субстанции в смеси растворитель – CO₂.

Несмотря на наличие богатого набора методов измерения растворимости в многокомпонентных флюидах, всегда сопряжённого с отдельным трудо- и времязатратным исследованием, для реальной практической работы возможна альтернативная, более грубая оценка растворимости, основанная на определении выхода микронизации. Выход микронизации представляет собой отношение массы собранного порошка после процесса SAS к массе микронизируемой субстанции, растворённой в исходном растворе в органическом растворителе. К сожалению, большинство исследователей пренебрегают информацией о нём, часто просто не указывая выход микронизации в работах, посвящённых осаждению методом SAS. Потенциально, выход микронизации даёт возможность оценить растворимость субстанции в смеси CO₂-растворитель. Такая оценка может строиться на предположении что все потери микронизируемой субстанции при диспергировании методом SAS связаны с её растворением в смеси CO₂-растворитель. Конечно же, такое предположение имеет очевидные ограничения, прежде всего, связанные с неидеальностью сбора субстанции после микронизации и остатками растворителя в ней.

Однако, несмотря на указанные допущения, качественная оценка растворимости субстанции в смеси CO₂-растворитель, рассчитанная из данных по выходу продуктов микронизации SAS, является перспективной как удобный инструмент при проведении

серии экспериментов по микронизации. Для подтверждения корректности использования такого «инструмента» в работе было проведено сравнение данных, полученных этим методом, с данными, полученными методом совмещения сверхкритической флюидной хроматографии и сверхкритического антисольвентного осаждения (SAS-СФХ). Основная суть этого метода состоит в отборе пробы раствора микронизируемой субстанции в смеси CO₂ - растворитель, проходящего через фильтр на дне камеры осаждения в процессе SAS с последующим определением концентрации вещества в растворе методом СФХ. Эту концентрацию можно считать равной растворимости соединения в смеси CO₂ - растворитель, поскольку, если концентрация в смеси превышает порог растворимости, то происходит ее осаждение в ходе процесса SAS. В качестве объектов исследования были выбраны малоновая и янтарная кислоты.

В работе показано, что выход микронизации можно использовать для первичной качественной оценки растворимости в смесях CO₂-растворитель и определения её порядка. Для увеличения точности такой оценки необходимо использовать менее концентрированные растворы при проведении SAS, чтобы избежать риска протекания пересыщенного раствора за фильтр на дне осадительного сосуда. Кроме того, пропускание больших объёмов раствора также способствует увеличению точности оценки за счёт минимизации потерь при сборе субстанции. Описанный подход оценки растворимости микронизируемых субстанций в смесях CO₂-растворитель можно использовать для экспрессного определения степени пересыщения в системе и качественного предсказания размера осаждаемых методом SAS кристаллов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-23-00566. Исследования по сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазовому анализу выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

USING THE MICRONIZATION YIELD OF SUPERCRITICAL ANTISOLVENT
PRECIPITATION FOR THE SOLUBILITY OF THE MICRONIZED SUBSTANCE IN CO₂-
SOLVENT MIXTURES ESTIMATION

Vorobei A.M.¹, Zuev Ya.I.¹, Parenago O.O.^{1,2}

¹ *Laboratory of Supercritical Fluid Technologies, IGIC RAS, Moscow, Russia*

² *Moscow State University M.V. Lomonosov, Faculty of Chemistry, Moscow, Russia*

vorobei@supercritical.ru

The Supercritical AntiSolvent Precipitation (SAS) method is a promising micronization approach that makes it possible to obtain particles with a narrow size distribution of a given morphology. The "driving force" of the SAS process is supersaturation in the CO₂ - solvent - micronized substance system, which determines the rates of particle nucleation and growth. Therefore, in order to predict the morphology and size of the particles obtained by the SAS method, it is necessary to know the solubility of the substance in the solvent–CO₂ mixture.

Despite the presence of a rich set of methods for measuring solubility in multicomponent fluids, which is always associated with a separate labor- and time-consuming study, an alternative, more rough estimate of solubility based on determining the micronization yield is possible for real practical work. The micronization yield is the ratio of the mass of the collected powder after the SAS process to the mass of the micronized substance dissolved in the initial solution in an organic solvent. Unfortunately, most researchers neglect information about it, often not indicating the micronization yield in papers devoted to SAS precipitation. Potentially, the micronization yield makes it possible to evaluate the solubility of a substance in a CO₂-solvent mixture. Such an assessment can be based on the assumption that all losses of the micronized substance during dispersion by the SAS method are associated with its dissolution in the CO₂-solvent mixture. Of course, such an assumption has obvious limitations, primarily related to the imperfection of the collection of the substance after micronization and the solvent residues in it.

However, despite these assumptions, a qualitative assessment of the solubility of a substance in a CO₂-solvent mixture, calculated from data on the yield of SAS micronization products, is promising as a convenient tool for conducting a series of micronization experiments. To confirm the correctness of using such a "tool", the data obtained by this method were compared with the data obtained by combining supercritical fluid chromatography and supercritical antisolvent precipitation (SAS-SFC). The main essence of this method is to take a sample of a solution of a micronized substance in a mixture of CO₂- solvent, passing through a

filter at the bottom of the precipitation chamber in the SAS process, followed by determining the concentration of the substance in the solution by the SFC method. This concentration can be considered equal to the solubility of the compound in a mixture of CO₂ - solvent, since if the concentration in the mixture exceeds the solubility threshold, then it precipitates during the SAS process. Malonic and succinic acids were chosen as objects of study.

The paper shows that the micronization yield can be used for the primary qualitative assessment of solubility in CO₂-solvent mixtures and determination of its order. To increase the accuracy of this assessment, it is necessary to use less concentrated solutions in SAS to avoid the risk of a supersaturated solution leaking past the filter at the bottom of the precipitation vessel. In addition, the passage of large volumes of solution also contributes to an increase in the accuracy of the assessment by minimizing losses during the collection of the substance. The described approach for assessing the solubility of micronizable substances in CO₂-solvent mixtures can be used for express determination of the degree of supersaturation in the system and qualitative prediction of the size of crystals precipitated by the SAS method.

Acknowledgments: This work was supported by Russian Science Foundation, grant № 22-23-00566. The scanning electron microscopy and X-ray diffraction measurements were performed using shared experimental facilities supported by IGIC RAS state assignment.

КОНФОРМАЦИОННЫЙ КРОССОВЕР МЕФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ В
РАЗБАВЛЕННОМ РАСТВОРЕ В СК-CO₂

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

r.d.oparin@yandex.ru

В настоящей работе были изучены конформационные равновесия молекул мефенамовой кислоты в ее разбавленном растворе в скСО₂ в условиях изохорного нагрева в интервале температур 140–210 °С вдоль изохоры, соответствующей плотности скСО₂, равной 1.1 ее критического значения. Данная область фазовой диаграммы полностью охватывает область конформационных переходов молекул мефенамовой кислоты, реализуемых в ее насыщенном растворе в скСО₂. Мы обнаружили, что в рассматриваемой области фазовой диаграммы в разбавленном растворе всегда реализуется равновесие двух конформеров. В интервале температур 140–180 °С преобладает конформер I, относящийся к первому, наиболее стабильному полиморфу мефенамовой кислоты (76–73% в зависимости от температуры). В интервале температур 180–200 °С наблюдается резкое перераспределение долей конформеров I и II. Наконец, в интервале температур 200–210 °С конформер II, относящийся ко второму метастабильному полиморфу, становится доминирующим (77–82%). Хотя эта тенденция аналогична той, что имеет место в насыщенном растворе, есть одно ключевое отличие. Так, при наличии интерфейса между кристаллической мефенамовой кислотой и раствором мефенамовой кислоты в скСО₂ конформационный кроссовер в этом растворе наблюдается при более низкой температуре, а последующее повышение температуры приводит к полному конформационному переходу, что непосредственно связано с полиморфным переходом в кристаллической фазе мефенамовой кислоты.

Используя квантово-химические расчеты, мы показали, что потенциальная энергия конформера II выше, чем у конформера I. Этот факт дает нам основание предполагать, что образование конформера I более вероятно. Однако по результатам, рассчитанным из ИК-эксперимента, а именно зависимости процентного содержания конформеров мефенамовой кислоты от температуры, можно сделать вывод, что свободная энергия конформера I остается ниже, чем у конформера II, только до 200 °С. Затем в интервале температур 200–210 °С свободная энергия конформера II становится меньше, чем у конформера I. Таким образом, принимая во внимание два этих факта, мы классифицировали конформационный

кроссовер, наблюдаемый в разбавленном растворе, как явление, обусловленное энтропийным фактором.

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

CONFORMATIONAL CROSSOVER OF MEFENAMIC ACID
IN DILUTED SOLUTION IN SC-CO₂

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

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences

r.d.oparin@yandex.ru

In this work, we studied conformational equilibria of molecules of mefenamic acid in its diluted solution in scCO₂ under isochoric heating conditions in the temperature range of 140–210 °C along the isochore corresponding to the scCO₂ density of 1.1 of its critical value. This phase diagram range totally covers the region of conformational transitions of molecules of mefenamic acid in its saturated solution in scCO₂. We found that in the considered phase diagram region, the equilibrium of two conformers is always realized in this solution. In the temperature range of 140–180 °C, conformer I related to the first, most stable polymorph of mefenamic acid prevails (76–73% depending on temperature). In the temperature range of 180–200 °C a drastic redistribution of conformer I and II populations is observed. Finally, in the temperature range of 200–210 °C conformer II, which is related to the second metastable polymorph becomes dominant (77–82%). Although this trend is similar to that taking place in saturated solution, there is one key discrepancy. When there is an interface between the crystalline mefenamic acid and mefenamic acid solution in scCO₂, the conformational crossover in this solution is observed at lower temperature, however the consequent temperature increase leads to full conformational transition that is directly related to the polymorphic transition in the crystalline mefenamic acid phase.

Using quantum chemical calculations, we showed that the potential energy of conformer II is higher than that of conformer I. This fact gives us reason to assume that the conformer I formation is more probable. However, according to the results calculated from IR experiment, namely the conformer percentage as a temperature function, we can conclude that the free energy of conformer I remains lower than that of conformer II up to 200 °C only. Then, in the temperature range of 200–210 °C the free energy of conformer II becomes lower than that of conformer I. Thus, taking into account two these facts we classified the conformational crossover observed in diluted solution as an entropy-driven phenomenon.

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 22-13-00257). The IR spectroscopy experiment was performed using the molecular fluid spectroscopy facility (<http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/>) of G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (ISC RAS) (Russia).

ОСОБЕННОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ КОНФОРМАЦИОННОГО АНАЛИЗА МАЛЫХ
МОЛЕКУЛ ПЛОХО РАСТВОРИМЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СК-CO₂
МЕТОДАМИ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

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

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
iakh@isc-ras.ru*

На сегодняшний день перепрофилирование ранее известных лекарственных соединений является актуальной задачей, поскольку такой путь развития фармацевтической индустрии представляется наиболее перспективным. Соединения фармацевтической группы фенаматов являются одними из наиболее интересных претендентов на перепрофилирование из-за конформационного полиморфизма. Как показано в работе [1], модифицированные соединения данной группы могут оказаться эффективными при лечении синдрома Барттера и уменьшении накопления бета-амилоидных бляшек в головном мозге. Одним из путей перепрофилирования лекарственных соединений является использование методов микронизации с применением сверхкритических флюидных технологий (СКФ). При этом в качестве растворителя или антирастворителя используют сверхкритический диоксид углерода (СК-CO₂). Благодаря своим уникальным свойствам СК-CO₂ способен растворять многие лекарственные соединения с последующим полным его удалением из системы за счет простой декомпрессии (методы типа RESS), оставляя лишь частицы чистого вещества микронного размера. В случае если микронизированное соединение плохо растворимо в СК-CO₂ его используют в качестве антирастворителя (методы типа SAS). Однако, процессы SAS приводят к образованию частиц значительно крупнее, чем при микронизации RESS, что может быть критичным для их фармацевтических свойств. В связи с этим прибегают к использованию сложных систем с применением малого количества третьего компонента для повышения растворимости вещества в СК-CO₂, так, например, при микронизации DELOS используют небольшое количество ДМСО. Кроме контроля дисперсности получаемых частиц особую роль играет получаемая в процессе микронизации полиморфная форма кристаллов. Для соединений с конформационно-определяемым полиморфизмом предсказание получаемой полиморфной формы возможно еще на стадии раствора [2,3]. В наших работах показан эффективный метод определения преобладающей конформации малых молекул как в органических растворителях [4], так и в СК-CO₂ [5]. Однако вопрос влияния третьего компонента (ДМСО) на конформационные

предпочтения, и, как следствие, образующуюся полиморфную форму до недавнего времени оставался открытым [6].

В рамках предстоящего доклада будут освещены вопросы возможного влияния ДМСО на доли групп конформеров лекарственных соединений ряда фенаматов. На примере лидокаина, как модельного соединения, и трех представителей ряда фенаматов будут продемонстрированы возможности ЯМР-спектроскопии при количественной оценке конформационных распределений в СК-СО₂.

ЯМР эксперименты проведены с использованием уникальной научной установки (<http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/>) Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН) (Россия).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 22-13-00257, 2022-2024).

- 1 *Liantonio A., Picollo A., Babini E., Carbonara G., Fracchiolla G., Loiodice F., Tortorella V., Pusch M., Camerino D. C. Mol. Pharmacol. 2006. Vol. 69. No. 1. P. 165.*
- 2 *Oparin R. D., Vaksler Y. A., Krestyaninov M. A., Idrissi A., Shishkina S. V., Kiselev M. G. J. Supercrit. Fluids 2019. Vol. 152. P. art. no. 104547.*
- 3 *Belov K. V., Batista de Carvalho L. A. E., Dyshin A. A., Efimov S. V., Khodov I. A. Pharmaceutics 2022. Vol. 14. No. 11. P. 2276.*
- 4 *Khodov I. A. A., Nikiforov M. Y. Y., Alper G. A. A., Blokhin D. S. S., Efimov S. V. V., Klochkov V. V. V., Georgi N. J. Mol. Struct. 2013. Vol. 1035. P. 358.*
- 5 *Khodov I. A., Belov K. V., Dyshin A. A., Krestyaninov M. A., Kiselev M. G. J. Mol. Liq. 2022. Vol. 367. P. 120525.*
- 6 *Khodov I. A., Belov K. V., Krestyaninov M. A., Sobornova V. V., Dyshin A. A., Kiselev M. G. J. Mol. Liq. 2023. P. (in press).*

**DETAILS OF CONFORMATIONAL ANALYSIS OF POORLY SOLUBLE DRUG
COMPOUNDS IN SC-CO₂ USING NMR SPECTROSCOPY**

Khodov I.A., Belov K.V., Dyshin A.A., Kiselev M.G.

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

Nowadays, the repurposing of existing medicinal compounds is an urgent priority, as this approach to advancing the pharmaceutical industry appears to be the most efficient. Fenamates, a group of pharmaceuticals, are among the suitable candidates for repurposing. As demonstrated in [1], modified compounds of this group may be effective in treating Bartter's syndrome and reducing the accumulation of beta-amyloid plaques in the brain. Micronization using supercritical fluids (SCF) is a suitable way to repurpose drug compounds. In this case, supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) is used as a solvent or anti-solvent. Due to its unique properties, SC-CO₂ is able to dissolve many drug compounds, which can then be completely removed from the system by simple decompression (RESS-type methods), leaving only a micron-sized pure substance. If the micronized compound is poorly soluble in SC-CO₂, it is used as an anti-solvent (SAS-type methods). However, SAS processes generate particles much coarser than in RESS micronization, which is often critical in reprocessing processes. For this reason, complex systems employing small amounts of a third component to increase the solubility of the substance in SC-CO₂ are sometimes chosen, e.g., DELOS micronization with small amounts of DMSO-d₆. In addition to controlling the dispersity of the resulting particles, the polymorphic shape of the crystals obtained in the micronization process plays a special role. For compounds with conformation-determinable polymorphism, the prediction of the resulting polymorphic form is possible already at the stage of solution [2,3]. In our articles, we have demonstrated an effective method to determine the predominant conformation of small molecules both in organic solvents [4] and in SC-CO₂ [5]. However, the question of the influence of the third component (DMSO-d₆) on the conformational preference, and consequently the resulting polymorphic form, remained unanswered until recently [6].

A forthcoming report will emphasize the safety of using DMSO-d₆ and its potential impact on the conformer group fractions of several fenamate drug compounds during micronization processes using SCF technologies. Using lidocaine as a model compound and three representatives of the fenamate group, the report will demonstrate the capabilities of NMR spectroscopy in quantitatively assessing conformational distributions.

The NMR spectroscopy experiment was performed using the molecular fluid

spectroscopy facility (<http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/>) of G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (ISC RAS) (Russia).

This work was supported by the Russian Science Foundation (Russian Science Foundation No. 22-13-00257, 2022-2024).

- 1 *Liantonio A., Picollo A., Babini E., Carbonara G., Fracchiolla G., Loiodice F., Tortorella V., Pusch M., Camerino D. C. Mol. Pharmacol. 2006. Vol. 69. No. 1. P. 165.*
- 2 *Oparin R. D., Vaksler Y. A., Krestyaninov M. A., Idrissi A., Shishkina S. V., Kiselev M. G. J. Supercrit. Fluids 2019. Vol. 152. P. art. no. 104547.*
- 3 *Belov K. V., Batista de Carvalho L. A. E., Dyshin A. A., Efimov S. V., Khodov I. A. Pharmaceutics 2022. Vol. 14. No. 11. P. 2276.*
- 4 *Khodov I. A. A., Nikiforov M. Y. Y., Alper G. A. A., Blokhin D. S. S., Efimov S. V. V., Klochkov V. V. V., Georgi N. J. Mol. Struct. 2013. Vol. 1035. P. 358.*
- 5 *Khodov I. A., Belov K. V., Dyshin A. A., Krestyaninov M. A., Kiselev M. G. J. Mol. Liq. 2022. Vol. 367. P. 120525.*
- 6 *Khodov I. A., Belov K. V., Krestyaninov M. A., Sobornova V. V., Dyshin A. A., Kiselev M. G. J. Mol. Liq. 2023. P. (in press).*

МОДЕЛЬ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ДИФФУЗИИ МАСЛА В ЧАСТИЦЕ
РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В УСЛОВИЯХ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ
ЭКСТРАКЦИИ

Саламатин А.А.^{1,2}, Халиуллина А.С.³

1 – Институт механики и машиностроения ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

2 – Институт вычислительной математики и информационных технологий и институт геологии и нефтегазовых коммуникаций КФУ, Казань, Россия

3 – Институт фундаментальной медицины и биологии КФУ, Казань, Россия

arthur.salamatin2@gmail.com

Сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) масла из растительного сырья – технологический процесс получения натуральных масел, основанный на применении экологически чистого растворителя – CO₂ в сверхкритическом состоянии. Во время СФЭ навеска измельченных семян высокомасличного сырья помещается в аппарат цилиндрической формы, где формирует пористый стационарный зернистый слой. Далее через зернистый слой фильтруется растворитель при температуре и давлении, которые отвечают сверхкритическому состоянию экстрагента. В результате экстрагент (флюид) пропитывает сырье и растворяет в себе масло. По транспортным каналам в сырье (клеточные стенки и межклеточное пространство) масло диффундирует к поверхности частиц и конвективно выносится к выходному сечению аппарата.

Экстрагируемое таким образом масло – триглицериды – продукты этерификации различных карбоновых кислот и трёхатомного спирта глицерина. В производстве существует потребность контроля состава карбоновых кислот, экстрагируемых из семян. В связи с этим актуальной становится задача разработки балансовых математических моделей экстракции, учитывающих также и многокомпонентный характер экстракта и способных предсказывать (и интерпретировать) динамику накопления отдельных компонент масла.

В данной работе сформулирована математическая модель СФЭ из молотых семян высокомасличного сырья в масштабах индивидуальной частицы. Экстрагируемые соединения рассматриваются в двухкомпонентном приближении. Третий компонент в системе – растворитель. Химические потенциалы отдельных компонент в растворе получены в рамках подхода регулярных растворов с учетом парных взаимодействий. Выражения для массовых (диффузионных) потоков компонент получены на основе подхода Максвелла-Стефана. Он позволяет учесть зависимость коэффициента диффузии

компонент экстракта от локального состава раствора и размеров молекул. Таким образом, существенно расширяется спектр эффектов, которые возможно описать и предсказать (в сравнении с классическим подходом Фика).

В ходе анализа процесса на основе предложенной модели показано, что компоненты масла могут играть друг для друга как роль соразтворителя, таким образом, повышая интенсивность экстракции, так и антирастворителя, что приводит к замедлению динамики процесса. В завершение доклада рассматривается ситуация, в которой фильтрующийся растворитель оказывается перенасыщенным, и в поровом пространстве зернистого слоя выделяется отдельная фаза масла. Возможность такого режима экстракции не обсуждается в литературе, посвященной СФЭ, и, как правило, не может быть проинтерпретирована в рамках известных моделей.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-71-00080.

OR-33

A MODEL OF MULTICOMPONENT DIFFUSION OF OIL IN A PARTICLE OF VEGETABLE RAW MATERIAL AT SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION

Salamatin A.A.^{1,2}, Khaliullina A.S.³,

1 – IME - Subdivision of FIC KazanSC of RAS, Kazan, Russia

2 – Institute of Computational Mathematics and Information Technologies, KFU, Kazan, Russia

3 – Institute of Fundamental Medicine and Biology, KFU, Kazan, Russia

arthur.salamatin2@gmail.com

Supercritical fluid extraction (SFE) of oil from vegetable raw material is a technological process to produce natural oil extracts based on the use of an environmentally friendly solvent – CO₂ in a supercritical state. During the SFE, the batch of ground seeds of high oil raw material is placed in a cylindrical vessel, where it forms a porous stationary packed bed. Further, the solvent is filtered through the bed at a temperature and pressure that correspond to the supercritical state of the solvent (fluid). As a result, the fluid impregnates the raw material and dissolves the oil in itself. Through the transport channels in the raw material (cell walls and intercellular space), the oil diffuses to the surface of the particles and is convectively carried to the outlet cross-section of the apparatus.

The oil extracted in this way is triglycerides – esterification products of various carboxylic acids and triatomic alcohol glycerin. In production, there is a need to control the composition of carboxylic acids extracted from seeds. In this regard, the task of developing physical mathematical models that also consider the multicomponent nature of the extract and are able to predict (and interpret) the dynamics of the accumulation of individual oil components becomes urgent.

In this paper, a mathematical model of SFE is formulated from ground seeds of high oil raw material on the scale of an individual particle. The extracted compounds are considered in a two-component approximation. The solvent is the third component in the system. The chemical potentials of the individual components in the solution are obtained within the framework of the regular solution approach, taking into account pairwise interactions between components. Expressions for mass (diffusion) fluxes of components are obtained based on the Maxwell-Stefan approach. It allows to consider the dependence of the diffusion coefficient of the extract components on the local composition of the solution and the size of the molecules. Thus, the range of effects that can be described and predicted is significantly expanded (in comparison against the Fick's approach).

During the analysis of the process based on the proposed model, it is shown that the components of the oil can play for each other both the role of a co-solvent, thus increasing the intensity of extraction, and an anti-solvent, which leads to a slowdown in the dynamics of the process. At the end of the report, a situation is considered in which the flowing solvent turns out to be oversaturated with the oil components, and a separate phase of oil is released in the pore space of the granular layer. The possibility of such an extraction mode is not discussed in the literature on SFE, and typically cannot be interpreted within the framework of known models.

Acknowledgement. This work was supported by the Russian Science Foundation, grant 22-71-00080.

ОБРАБОТКА СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ CO₂ КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ
ПОЛИИМИДОВ 6FDA-DETDA И BPDA-DETDA И МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ
КАРКАСНЫХ СТРУКТУР ZIF-8 И ZIF-67

Никифоров Р.Ю.¹, Николаев А.Ю.², Рыжих В.Е.¹, Sabouri R.³, Yildirim C.³,
Алентьев А.Ю.¹, Tantekin-Ersolmaz S.B.³

1 – ФГУБН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук», 19991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29.

2 - ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук», 119991, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, 28

3 - Istanbul Technical University, 34467, Стамбул, Турция

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

Для усовершенствования газотранспортных характеристик мембранных полимеров может быть использована обработка готовых изделий (пленок и мембран) сверхкритическим диоксидом углерода (ск-CO₂). Ранее было показано, что обработка ск-CO₂ пленок полиимидов 6FDA-DETDA и BPDA-DETDA приводит к заметному росту коэффициента проницаемости газов при незначительном снижении селективности [1]. В рамках представленной работы были исследованы газотранспортные параметры композитных мембран на основе полиимидов 6FDA-DETDA и BPDA-DETDA и металл-органических каркасных структур (MOF) ZIF-8 и ZIF-67 до и после обработки ск-CO₂. Были изучены пленки с добавлением 10 и 20 % ZIF-8 и 20 % ZIF-67 для пленок BPDA-DETDA, а также с добавлением 10 % ZIF-8 для пленок 6FDA-DETDA.

В таблице 1 представлено сравнение коэффициентов проницаемости O₂, N₂, CO₂ и CH₄, а также селективностей O₂/N₂ и CO₂/CH₄ для пленок без наполнителей и пленок с наполнителями до и после обработки ск-CO₂.

Таблица 1. Коэффициенты проницаемости кислорода и азота для пленок до и после обработки ск-CO₂

Полимер	MOF	P, Баррер				α	
		O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
BPDA-DETDA	Без MOF	22	5.7	150	8.3	3.9	18.1
	+ск-CO ₂	63	18.6	413	29	3.4	14.2
	% роста	190	230	180	250	-14	-27
	10 % ZIF-8	27	6.5	157	8.4	4.2	18.7
	+ск-CO ₂	54	15	306	19	3.6	16.1
	% роста	100	130	95	130	-15	-16
	20 % ZIF-8	31	7.2	180	8.6	4.3	20.9
	+ск-CO ₂	50	12	290	16	4.1	18.3
	% роста	58	67	62	86	-5	-15
	20 % ZIF-67	35	8	178	9	4.4	19.8
	+ск-CO ₂	84	21	408	26	4.0	15.7
	% роста	140	170	130	190	-9	-26
6FDA-DETDA	Без MOF	66	20	404	22	3.3	18.4
	+ск-CO ₂	322	117	1850	144	2.8	12.8
	% роста	390	490	360	560	-20	-43
	10 % ZIF-8	49	14	309	16	3.5	19.3
	+ск-CO ₂	287	95	1475	76	3.0	19.4
	% роста	490	580	380	380	-16	0

Как видно из Таблицы 1, обработка ск-CO₂ приводит для обоих полимеров и композитных материалов на основе MOF к существенному росту газопроницаемости при незначительной потере селективности. Наибольший рост проницаемости характерен для материалов с полимерной матрицей 6FDA-DETDA. Тем не менее, для матриц с добавками MOF эффекты изменения газоразделительных характеристик близки к эффектам для полиимидов без добавления MOF. Это может означать, что частицы ZIF-8 и ZIF-67 не блокированы растворителем и, следовательно, при обработке ск-CO₂ не происходит их дополнительной активации. Таким образом, для полиимидов 6FDA-DETDA и BPDA-DETDA частицы MOF выступают как инертный наполнитель.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-58-46011) и Научного и технологического исследовательского совета Турции (TUBITAK) (проект № 220N057).

[1] A.Yu. Alentiev et al., “Effect of Supercritical CO₂ Treatment on Mechanical and Gas Transport Characteristics of Polyimides Based on Diethyl Toluene Diamine Isomers” *Membranes and Membrane Technologies*, vol. 4, no. 6, pp. 162–169, 2022. DOI: 10.1134/S2517751622030027.

[2] A. A. Kuznetsov et al., “Polyimides Based on the Diethyltoluenediamine Isomer Mixture: Synthesis and Gas Transport Properties,” *Membranes and Membrane Technologies*, vol. 1, no. 5, pp. 316–322, 2019. DOI: 10.1134/s2517751619050044.

OR-34

SUPERCRITICAL CO₂ TREATMENT OF COMPOSITE MEMBRANES BASED ON
POLYIMIDES 6FDA-DETDA AND BPDA-DETDA AND METAL-ORGANIC
FRAMEWORK STRUCTURES ZIF-8 AND ZIF-67

Nikiforov R.Yu.¹, Nikolaev A.Yu.², Ryzhykh V.E.¹, Sabouri R.³, Yildirim C.³,
Alentiev A.Yu.¹, Tantekin-Ersolmaz S.B.³

1 - TIPS RAS, Moscow, Russia

2- INEOS RAS, Moscow, Russia

3- Istanbul Technical University, Istanbul , Turkey

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

To enhance the gas transport properties of membrane polymers, the use of supercritical carbon dioxide (sc-CO₂) treatment on finished products such as films and membranes can be employed. Previous studies have shown that treating 6FDA-DETDA and BPDA-DETDA polyimide films with sc-CO₂ leads to a noticeable increase in the gas permeability coefficient, albeit with a slight decrease in selectivity [1].

In this study, the gas transport parameters of composite membranes based on polyimides 6FDA-DETDA and BPDA-DETDA, as well as metal-organic framework structures (MOF) ZIF-8 and ZIF-67, were analyzed before and after treatment with sc-CO₂. Films with 10% and 20% ZIF-8, and 20% ZIF-67 for BPDA-DETDA films, as well as 10% ZIF-8 for 6FDA-DETDA films, were examined. Table 1 compares the O₂, N₂, CO₂ and CH₄ permeation coefficients, and the O₂/N₂ and CO₂/CH₄ selectivities for unfilled and filled films before and after sc-CO₂ treatment.

Table 1. Oxygen and nitrogen permeability coefficients for films before and after treatment with *sc*-CO₂.

Polymer	MOF	P, Barrer				α	
		O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
BPDA- DETDA	Without MOF	22	5.7	150	8.3	3.9	18.1
	+ <i>sc</i> -CO ₂	63	18.6	413	29	3.4	14.2
	% growth	190	230	180	250	-14	-27
	10% ZIF-8	27	6.5	157	8.4	4.2	18.7
	+ <i>sc</i> -CO ₂	54	15	306	19	3.6	16.1
	% growth	100	130	95	130	-15	-16
	20% ZIF-8	31	7.2	180	8.6	4.3	20.9
	+ <i>sc</i> -CO ₂	50	12	290	16	4.1	18.3
	% growth	58	67	62	86	-5	-15
	20% ZIF- 67	35	8	178	9	4.4	19.8
	+ <i>sc</i> -CO ₂	84	21	408	26	4.0	15.7
	% growth	140	170	130	190	-9	-26
6FDA- DETDA	Without MOF	66	20	404	22	3.3	18.4
	+ <i>sc</i> -CO ₂	322	117	1850	144	2.8	12.8
	% growth	390	490	360	560	-20	-43
	10% ZIF-8	49	14	309	16	3.5	19.3
	+ <i>sc</i> -CO ₂	287	95	1475	76	3.0	19.4
	% growth	490	580	380	380	-16	0

As indicated by Table 1, *sc*-CO₂ treatment resulted in a significant increase in gas permeability for both polymers and MOF-based composite materials, although with a slight loss of selectivity. The greatest increase in permeability was observed in materials with a 6FDA-DETDA polymer matrix. However, for matrices with MOF additives, the effects of changing gas separation

characteristics were similar to those for polyimides without MOF addition. This suggests that the ZIF-8 and ZIF-67 particles are not obstructed by the solvent, and hence, are not additionally activated upon treatment with sc-CO₂. Therefore, for 6FDA-DETDA and BPDA-DETDA polyimides, MOF particles act as an inert filler.

Acknowledgments: The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 21-58-46011) and the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) (project no. 220N057).

[1] A.Yu. Alentiev et al., “Effect of Supercritical CO₂ Treatment on Mechanical and Gas Transport Characteristics of Polyimides Based on Diethyl Toluene Diamine Isomers” *Membranes and Membrane Technologies*, vol. 4, no. 6, pp. 162–169, 2022. DOI: 10.1134/S2517751622030027.

[2] A. A. Kuznetsov et al., “Polyimides Based on the Diethyltoluenediamine Isomer Mixture: Synthesis and Gas Transport Properties,” *Membranes and Membrane Technologies*, vol. 1, no. 5, pp. 316–322, 2019. DOI: 10.1134/s2517751619050044.

УДМ-1

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА С ВНЕДРЁННЫМ ЭСТРАДИОЛОМ, ПОЛУЧЕННЫЕ В СРЕДАХ, СОДЕРЖАЩИХ CO₂ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Пестрикова А.А.¹, Рубина М.С.¹, Комягина А.А.^{1,2}, Казарян П.С.^{1,2}, Чащин И.С.¹,

Николаев А.Ю.¹, Пигалёва М.А.^{1,2}

¹*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН*

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет*

E-mail: pestrikova@ineos.ac.ru

Аллергические заболевания – это масштабная медико-социальная проблема, в связи с которой разработка научных основ и биосовместимых технологий получения функциональных материалов является одной из приоритетных задач современной науки. В докладе мы представляем технологию получения хитозановых патчей с импрегнированным эстрадиолом без использования органических растворителей и других аллергенных компонентов. Подобные патчи используют при лечении остеопороза у женщин в постменопаузе, некоторых видов рака, болезни Альцгеймера и заместительной гормональной терапии [1].

Для создания биосовместимого, не требующего дополнительной очистки и стерилизации материала, мы предлагаем объединить две сверхкритические технологии: угольную кислоту под высоким давлением для растворения хитозана и создания пористых матриц, и сверхкритическую импрегнацию для внедрения в них эстрадиола [2]. Сочетание этих двух подходов позволяет получать материалы, не требующие дополнительных стадий очистки от растворителей, а также стерилизации, и в то же время поддерживает парадигму перехода к зеленой химии.

В ходе работы было оценено влияние типа растворителя (уксусная или угольная кислоты) хитозана и наличие сшивающего агента (генипина) на механо-прочностные свойства сухих матриц. Установлено, что способ растворения хитозана не влияет на механическую прочность получаемых губок, а добавление сшивающего агента, в случае с работой в угольной кислоте, позволяет повысить предел прочности и эластичности материала в зависимости от молекулярной массы используемого хитозана [3]. Внутренняя структура губок была охарактеризована методом растровой электронной микроскопии: введение генипина повышает дисперсность размера пор, появляются крупные до 600 мкм поры, а наиболее распространённый диаметр пор составляет 150-180 мкм.

Для получения оптимальной технологии импрегнации лекарства было исследовано влияние таких условий процесса как: температура, давление и время экспозиции, на содержание эстрадиола в матрице хитозана. В зависимости от используемых параметров получена серия полимерных губок с содержанием эстрадиола от 10 до 60 мкг/мг. Показано, что увеличение плотности CO₂ и начальной концентрации эстрадиола в реакторе приводит к более высокой загрузке препарата в губку и, соответственно, к увеличению эффективности процедуры импрегнации [4].

Важное значение имеет микронизация эстрадиола в процессе сверхкритической импрегнации, средний диагональный размер кристаллов уменьшается в 10 раз с 400 мкм до 40 мкм. Это увеличивает биодоступность лекарства и способствует более плавному релизу, который был исследован *in-vitro* в ячейке Франца. Установлено, что 60 %, загруженного гормонального лекарственного средства высвобождается в течение 5 дней.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-10180). РЭМ выполнена на оборудовании Центра Исследования Структуры Молекул ИНЭОС РАН при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

[1] Nelson H.D., Walker M., Zakher B., Mitchell J. Menopausal Hormone Therapy for the Primary Prevention of Chronic Conditions: Systematic Review to Update the 2002 and 2005 U.S., 2012 [

[2] M.A. Pigaleva, I.V. Elmanovich, Y.N. Kononevich, M.O. Gallyamov, A.M. Muzafarov. A biphasic H₂O/CO₂ system as a versatile reaction medium for organic synthesis. *RSC advances*, 5:103573–103608, 2015.

[3] Chashchin, I.S., Rubina, M.S., Arkharova, N.A. et al. Microstructure and Mechanical Strength Properties of Chitosan Sponges Obtained from Polymer Solutions in Carbonic Acid. *Polym. Sci. Ser. A* 63, 749–756 (2021).

[4] M. S. Rubina, A. A. Pestrikova, P. S. Kazaryan, A. Y. Nikolaev, I. S. Chashchin, N. A. Arkharova, A. V. Shulenina, and M. A. Pigaleva. Supercritical impregnation of chitosan sponges with 17β-estradiol. *JOURNAL OF CO₂ UTILIZATION*, 62:102106, 2022.

ORY-1

COMPOSITES BASED ON CHITOSAN WITH IMPREGANTED ESTRADIOL OBTAINED IN MEDIA CONTAINING CO₂ UNDER HIGH PRESSURE

Pestrikova A.A.¹, Rubina M.S.¹, Komyagina A.A.^{1,2}, Kazaryan P.S.^{1,2}, Chashchin I.S.¹,
Nikolaev A.Yu.¹, Pigaleva M.A.^{1,2}

1 – INEOS RAS

2 - Moscow State University, Faculty of Physics

E-mail: pestrikova@ineos.ac.ru

Allergic diseases pose a significant medical and social problem, making the development of scientific foundations and biocompatible technologies for the production of functional materials a top priority in modern science. In this report, we present a technology for producing chitosan patches with impregnated estradiol without the use of organic solvents and allergenic components. These patches are used in treating osteoporosis in postmenopausal women, certain types of cancer, Alzheimer's disease, and hormone replacement therapy [1].

To create a biocompatible material that requires no additional purification or sterilization, we propose combining two supercritical technologies: high-pressure carbonic acid to dissolve chitosan and create porous matrices, and supercritical impregnation to introduce estradiol into them [2]. The combination of these two approaches allows for the production of materials that do not require additional steps of solvent removal and sterilization, while supporting the transition to a green chemistry paradigm.

During the study, we evaluated the influence of solvent type (acetic acid vs. carbonic acid) for chitosan and the presence of a crosslinking agent (genipin) on the mechanical properties of dry matrices. The results revealed that the method of dissolving chitosan did not affect the mechanical strength of the resulting sponges. Furthermore, the addition of a crosslinking agent, in the case of processing in carbonic acid, increased the tensile strength and elasticity of the material, depending on the molecular weight of the chitosan used [3].

The internal structure of the sponges was characterized by scanning electron microscopy (SEM), which revealed that the introduction of genipin increased the dispersion of the pore size, with large pores up to 600 μm appearing, and the most common pore diameter ranging from 150 to 180 μm . To obtain the optimal drug impregnation technology, we studied the influence of process conditions such as temperature, pressure, and exposure time on the content of estradiol in the chitosan matrix. A series of polymeric sponges containing estradiol ranging from 10 to 60 $\mu\text{g}/\text{mg}$ was obtained, depending on the parameters used. We found that an increase in the density

of CO₂ and the initial concentration of estradiol in the reactor led to a higher drug loading in the sponge and, consequently, an increase in the efficiency of the impregnation procedure [4].

The micronization of estradiol during supercritical impregnation is of great importance, as the average diagonal size of the crystals decreased 10 times from 400 μm to 40 μm. This increased drug bioavailability and promoted smoother release, which we investigated in-vitro using Franz cell technique. Results showed that 60% of the loaded hormone drug was released within 5 days.

Acknowledgements: The study was supported by Russian Science Foundation (grant. 20-73-10180). SEM was performed on the equipment of the Center for Research on the Structure of Molecules of the INEOS RAS with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

[1] Nelson H.D., Walker M., Zakher B., Mitchell J. Menopausal Hormone Therapy for the Primary Prevention of Chronic Conditions: Systematic Review to Update the 2002 and 2005 U.S., 2012.

[2] M.A. Pigaleva, I.V. Elmanovich, Y.N. Kononevich, M.O. Gallyamov, A.M. Muzafarov. A biphasic H₂O/CO₂ system as a versatile reaction medium for organic synthesis. *RSC advances*, 5:103573–103608, 2015.

[3] Chashchin, I.S., Rubina, M.S., Arkharova, N.A. et al. Microstructure and Mechanical Strength Properties of Chitosan Sponges Obtained from Polymer Solutions in Carbonic Acid. *Polym. Sci. Ser. A* 63, 749–756 (2021).

[4] M. S. Rubina, A. A. Pestrikova, P. S. Kazaryan, A. Y. Nikolaev, I. S. Chashchin, N. A. Arkharova, A. V. Shulenina, and M. A. Pigaleva. Supercritical impregnation of chitosan sponges with 17β-estradiol. *Journal of CO₂ utilization*, 62:102106, 2022.

КОНВЕРСИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА В СРЕДЕ *n*-ГЕКСАНА

Боброва Н.А.^{1,2*}, Мишанин И.И.^{1,2}, Богдан Т.В.^{1,2}, Коклин А.Е.², Богдан В.И.^{1,2**}

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

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

*E-mail:** nat.bobrowa@yandex.ru

**** vibogdan@gmail.com

Лигнин представляет собой нерегулярный гетерогенный ароматический полимер, мономерными звеньями которого являются фенилпропановые единицы. Лигнин является частью древесины и растений, и в настоящее время рассматривается как ценный возобновляемый ресурс для целей химической промышленности, создания биотоплива, медицинских материалов. Целью настоящей работы являлось исследование конверсии лигнина на катализаторе Ru/C в среде апротонного растворителя – *n*-гексана.

Для целей практического использования лигнина каталитическую конверсию проводят в две стадии. Первая – получение жидких экстрактов; вторая – каталитическая конверсия полученных экстрактов. Получение экстрактов и последующая гидроконверсия проводились в соответствии с методиками, описанными в работе [1]. Далее осуществляли каталитическую конверсию образовавшихся мономеров и олигомерных фрагментов без их предварительного выделения (1 г катализатора, 250 °С, давление H₂ 30 атм при комнатной температуре). Продукты превращения анализировали методами газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, ВЭЖХ.

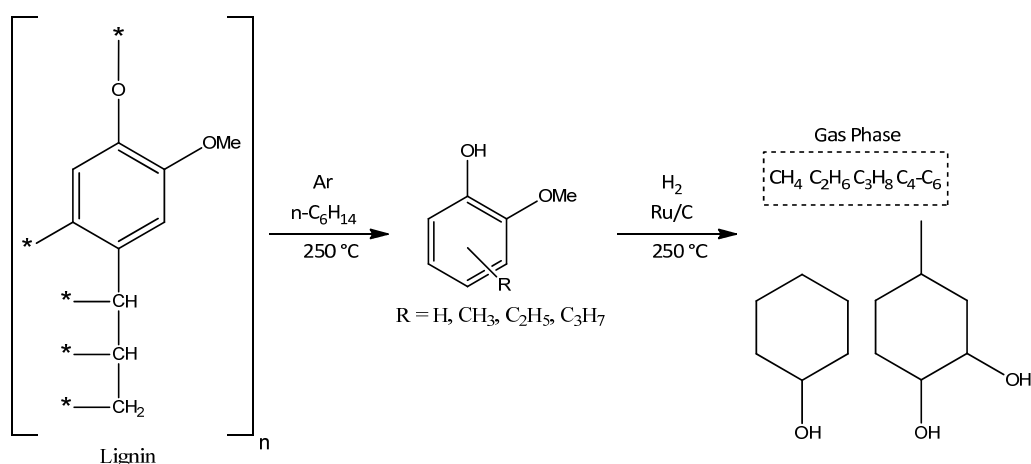


Рис. 1. Каталитическая конверсия лигнина

Первичным процессом является деполимеризация гидролизного лигнина в *n*-гексане с образованием моно-, ди- и олигофенолов. Затем протекают каталитические превращения фенолов с участием водорода: гидрирование бензольного кольца в циклогексанол и

гидрогенолиз С-О и С-С связей (рис. 1). В газовой фазе в процессе каталитической гидрогенизации лигнина обнаружен ряд лёгких алифатических и циклических углеводородов С₁-С₆. В жидкой фазе экстрактов обнаружены гваяцил- и фенолпроизводные с преобладанием гваяцила.

[1] N. A. Bobrova, I. I. Mishanin, A. E. Koklin, and V. I. Bogdan, “Transformation of Hydrolysis Lignin in an Aqueous Medium under Sub- and Supercritical Conditions,” *Russian Journal of Physical Chemistry B*, vol. 16, no. 7, pp. 1200–1203, Dec. 2022, doi: 10.1134/s199079312207003x.

ORY-2

CONVERSION OF HYDROLYSIS LIGNIN IN THE MEDIUM OF *N*-HEXANE

Bobrova N.A.^{1,2*}, Mishanin I.I.², Bogdan T.V.^{1,2}, Koklin A.E.², Bogdan V.I.^{1,2**}

¹ Department of Chemistry, M. V. Lomonosov Moscow State University,
1/3 Leninskie Gory, 119991, Moscow, Russian Federation

² N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
47 Leninsky prop., 119991, Moscow, Russian Federation

E-mail: * nat.bobrowa@yandex.ru

** vibogdan@gmail.com

Lignin is an irregular heterogeneous aromatic polymer whose monomeric units are phenylpropane units. Lignin is a part of wood and plants, and is currently considered as a valuable renewable resource for the purposes of the chemical industry, the creation of biofuels, medical materials. The purpose of this work was to study the conversion of lignin on the Ru/C catalyst in the medium of an aprotic solvent – n-hexane.

For the purposes of practical use of lignin, the catalytic conversion is carried out in two stages. The first is the production of liquid extracts; the second is the catalytic conversion of the obtained extracts. Extraction of extracts and subsequent hydroconversion were carried out in accordance with the methods described in [1]. Further, the catalytic conversion of the formed monomers and oligomeric fragments was carried out without their preliminary isolation (1 g of the catalyst, 250 °C, pressure H₂ 30 atm at room temperature). The transformation products were analyzed by gas chromatography, chromatography-mass spectrometry, HPLC.

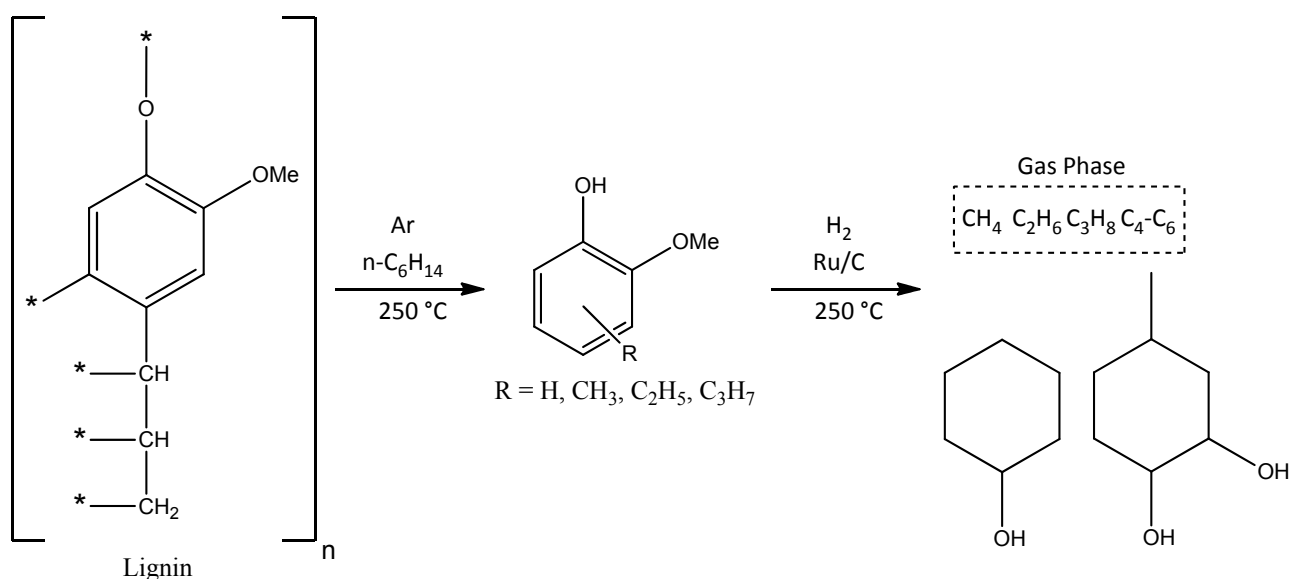


Fig. 1. Catalytic conversion of hydrolysis lignin

The primary process is depolymerization hydrolysis lignin in n-hexane with the formation of mono-, di- and oligophenols. Then, catalytic transformations of phenols with hydrogen take place: hydrogenation of the benzene ring into cyclohexanol and hydrogenolysis of C-O and C-C bonds (Fig. 1). In the gas phase, a number of light aliphatic and cyclic hydrocarbons C₁-C₆ were detected during the catalytic hydrogenation of lignin. Guaiacil and phenol derivatives with a predominance of guaiacil were found in the liquid phase of the extracts.

[1] N. A. Bobrova, I. I. Mishanin, A. E. Koklin, and V. I. Bogdan, "Transformation of Hydrolysis Lignin in an Aqueous Medium under Sub- and Supercritical Conditions," *Russian Journal of Physical Chemistry B*, vol. 16, no. 7, pp. 1200–1203, Dec. 2022, doi: 10.1134/s199079312207003x.

КОНВЕРСИЯ ЭТАНОЛА И ДИОКСАНА НА СТАННАТЕ КАЛЬЦИЯ В
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Саварец А.Р.^{а,б}, Богдан Т.В.^{а,б}, Коклин А.Е.^а, Машченко Н.В.^а, Богдан В.И.^{а,б},

Смирнов А.В.^{а,б}

^а *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 47.*

^б *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический
факультет, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3*

E-mail: smiav9@yandex.ru

Проведено исследование превращения этанола, изопропанола, диоксана при 400 °С и 120 атм. в сверхкритическом состоянии субстратов и смесей с продуктами их конверсии. Ранее в этих условиях была проведена альдольно-кетоновая конденсация ацетона на рентгенаморфном станнате кальция CaSnO_3 , прокалённом при 450 °С [1-2]. В результате этих исследований появилась задача исследования этого катализатора в других процессах. Эксперименты проводились в проточном реакторе, скорость подачи субстрата - 75 мл/(ч*Г_{кат}). Продукты анализировали методами газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии и ISP-MS.

Этанол и изопропанол на катализаторе станнате кальция демонстрируют высокую конверсию. Основными реакциями превращения спиртов являются: дегидратация в олефины, дегидрирование в соответствующие альдегиды и кетоны, последующая их конденсация, восстановление продуктов конденсации по механизму гидридного переноса Меервейна - Понндорфа - Верлея [3].

Проведено изучение превращения 1,4-диоксана и смеси 1,4-диоксана с водой (9% воды). Показано, что в сверхкритических условиях конверсия 1,4-диоксана достигает 4-5%, превращение 1,4-диоксана происходит с раскрытием цикла или изомеризацией: 2-метил-1,3-диоксалан, 1,3-диоксан, этанол, этаналь и продукты их конденсации. Этот результат исследованием термической деструкции 1,4-диоксана без катализаторов в суб- и сверхкритических условиях [4]. Наличие в диоксане воды меняет направление конверсии в этанол, этаналь. Кроме того, происходят фазовые переходы и кристаллизация катализатора. Дифрактограммы катализатора после реакции свидетельствуют о наличии значительных количеств фаз оксида олова (II) и металлического олова, что может быть связано со значительными восстанавливающими свойствами 1,4-диоксана. В безводной

системе на катализаторе также обнаружен закристаллизованный карбонат кальция типа кальцит, образующийся за счет твердофазной подвижности ввиду низкой температуры плавления ($T_{пл.}=825\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Катализаторы до и после реакции охарактеризованы методами РФА, БЭТ. В докладе подробно рассмотрены вопросы фазовых переходов и кристаллизации катализатора в ходе реакций.

1. Коклин А.Е., Хасянова Г.М., Глухов Л.М., Богдан В.И. Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 3. С. 488.
2. Богдан Т. В., Коклин А.Е., Мишин И.В., Мащенко Н.В., Смирнов А.В., Саварец А.Р. Богдан В.И. Изв. АН. Сер. хим. 2022. № 9. С. 1930.
3. León M., Díaz E., Ordóñez S. Catalysis today. 2011. Vol. 164. №. 1. P. 436.
4. Т.Э. Скребец, Р.С. Пальцер, А.Д. Ивахнов Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2018. №1 С. 34.

ORY-3

CONVERSION OF ETHANOL AND DIOXANE ON CALCIUM STANNATE CATALYST UNDER SUPERCRITICAL CONDITIONS

A.R. Savarets^{a,b}, T.V. Bogdan^{a,b}, A.E. Koklin^a, N.V. Mashchenko^a, V.I. Bogdan^{a,b},
Smirnov A.V.^{a,b}

^a*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 47 Leninsky prosp.,
119991 Moscow, Russian Federation.*

^b*Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Build. 3, 1 Leninskie
Gory, 119991 Moscow, Russian Federation*

E-mail: smiav9@yandex.ru

This work is devoted to the study of the conversion of ethanol, isopropanol, dioxane at 400 °C 120 atm. under supercritical conditions of substrates and mixtures of their conversion products. Previously, aldol condensation of acetone was studied under these conditions on the amorphous calcium stannate CaSnO₃, which was calcined at 450 °C [1-2]. As a result of these studies, it was decided to research the catalyst in other processes. The experiments were carried out in a tubular flow reactor with a substrate feed rate of 75 ml/(h*g_{cat}), the samples were analyzed by gas chromatography, chromatography-mass spectrometry and ISP-MS.

Ethanol and isopropanol demonstrate high conversion in the system of the catalyst calcium stannate. The main reactions of conversion of alcohols are: dehydration into alkenes, dehydrogenation into the corresponding aldehydes and ketones and their condensation, hydrogenation of condensation products by the mechanism of MPV hydride transfer [3].

The transformation of 1,4-dioxane and a mixture of 1,4-dioxane with water (9% water) was studied. It is shown that under supercritical conditions the conversion of 1,4-dioxane reaches 4-5%, forming products of isomerization and ring opening, which are 2-methyl-1,3-dioxalan, ethanol, ethanal and the products of their condensation. This result is confirmed by the work on the study of the thermal degradation of 1,4-dioxane without catalysts under sub- and supercritical conditions [4]. The presence of water in dioxane increases the conversion of ethanol and ethanal. In addition, phase transitions and crystallization of the catalyst occur. The diffractograms of the catalyst after the reaction indicate the presence of significant amounts of tin (II) oxide and tin metal phases, which may be associated with significant reducing properties of 1,4-dioxane. In the anhydrous system crystallized calcium carbonate of the calcite type was also found on the catalyst, which is formed due to solid-phase mobility due to a low melting point (825 °C).

The catalysts before and after the reaction were analyzed by X-ray, BET methods. The issues of phase transitions and catalyst crystallization of the catalyst during these processes are considered.

1. *Koklin A.E., Hasyanova G.M., Glukhov L.M., Bogdan V.I.* Russ. Chem. Bull. 2017. Vol. 66. No 3. P. 488.
2. *Bogdan T.V., Koklin A.E., Mishin I.V., Mashchenko N.V., Smirnov A.V., Savarets A.R., Bogdan V.I.* Russ. Chem. Bull. 2022. Vol. 71. No 9. P. 1930.
3. *León M., Díaz E., Ordóñez S.* Catalysis today. 2011. Vol. 164. №. 1. P. 436.
4. *Skrebets T.E., Paltser R.S, Ivahnov A.D.* Russ. J. Phys. Chem. B 2018. Vol.12. P. 1225.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ ЯКОРЦЕВ СТЕЛЮЩИХСЯ

К.М. Демкин, Д.С. Комарова, Е.С. Лебедева, Н.В. Меньшутина, И.И. Худеев.

Российский Химико-Технологический Университет имени Д.И.Менделеева, г.Москва

DemkinChem@yandex.ru

Получение экстрактов из растительного сырья является важным направлением для фармацевтической отрасли. Данный факт объясняется возможностью применения экстрактов, полученных из лекарственных растений, непосредственно для терапии различных заболеваний. Одним из видов растений, из которых получают лекарственные экстракты, являются Якорцы стелющиеся (*Tribulus terrestris*). Данное растение является источником следующих биологически активных веществ (БАВ): стероидные сапонины, флавоноиды, гликозиды, алкалоиды и др. Такие БАВ представляют особый интерес из-за положительного влияния на репродуктивное здоровье, качество эякулята и уровень тестостерона, дефицит которого оказывает негативное воздействие на множество органов, ухудшая качество жизни.

Данная исследовательская работа посвящена извлечению экстракта из Якорцев стелющихся с применением сверхкритической экстракции. В ходе работы исследовалось влияние температуры, давления, расхода и отношения соразтворителя (этанол 95%) к исходному сырью на выход экстракта Якорцев стелющихся. В качестве сырья использовались Якорцы стелющиеся компании ООО «Компания Хорст», собранные в Алтайском Крае.

С помощью ряда аналитических методов таких как спектрофотометрия и высокоэффективная жидкостная хроматография было установлено присутствие БАВ представляющих терапевтическую ценность. Следовательно, процесс сверхкритической экстракции является перспективным способом извлечения БАВ из Якорцев стелющихся. На основании проведенных исследований будет разработана технология получения экстракта Якорцев стелющихся для применения в качестве тестобустеров и лекарственных средств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева, прикладной научно-исследовательский проект молодых штатных работников РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» № ВИГ-2022-008.

ORY-4

RESEARCH OF THE PROCESS OF SUPERCRITICAL EXTRACTION OF TRIBULUS TERRESTRIS

K.M. Demkin, D.S. Komarowa, E.S. Lebedeva, N.V. Menshutina, I.I. Hudeev.

Mendeleev University of Chemistry Technology of Russia, Moscow

DemkinChem@yandex.ru

Obtaining extracts from plant materials is an important direction for the pharmaceutical industry. This fact is explained by the possibility of using extracts obtained from medicinal plants directly for the treatment of various diseases. One of the plant species from which medicinal extracts are obtained is *Tribulus terrestris*. This plant is a source of the following biologically active substances (BAS): steroid saponins, flavonoids, glycosides, alkaloids and etc. Such BAS are of particular interest due to the positive effect on reproductive health, ejaculate quality and testosterone levels, the deficiency of which has a negative impact on the set organs, impairing the quality of life.

This research work is aimed at obtaining of an extract from *Tribulus terrestris* using supercritical extraction. In the course of the work, the influence of temperature, pressure, consumption, and the ratio of the co-solvent (ethanol 95%) to the feedstock on the yield of *Tribulus terrestris* extract was studied. The raw materials used were *Tribulus terrestris* of the Horst Company LLC, collected in the Altai Territory.

Using a number of analytical methods such as spectrophotometry and high performance liquid chromatography, the presence of biologically active substances of therapeutic value was established. Therefore, the process of supercritical extraction is a promising way to extract biologically active substances from *Tribulus terrestris*. Based on the research carried out, a technology will be developed for obtaining an extract of *Tribulus terrestris* for use as testosterone boosters and medicines.

The work is performed in the framework of research project №. VIG-2022-008 of the development program "Priority-2030" of the Mendeleev University of Chemical Technology of Russia.

ОБРАЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ И ФАЗ ПРИ ОБРАБОТКЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ВОДНЫМ ФЛЮИДОМ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ОКСИДНЫХ $M_xO_y-Al_2O_3$ (M – Mg, Ca, Sr, Ba и La) КАТАЛИЗАТОРОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ

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

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

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

Процессы получения олефинов высокотемпературным селективным окислением лёгких алканов (ЛА – метана и этана) являются привлекательными с точки зрения повышения эффективности использования компонентов природного газа. Ключевым этапом при создании таких технологий является разработка активных, селективных и что немаловажно – стабильных в жестких условиях (температура $>800^\circ\text{C}$, химически агрессивная реакционная среда) катализаторов.

Алюминаты щелочноземельных (ЩЗЭ) и редкоземельных (РЗЭ) элементов, будучи стабильными и высокоплавкими соединениями, представляют интерес как носители для катализаторов такого рода процессов. При этом некоторые алюминаты (например, $LaAlO_3$) сами по себе способны катализировать рассматриваемые процессы.

Одним из перспективных и быстроразвивающихся методов синтеза сложных оксидов является обработка их предшественников в среде водных флюидов (ВФ) [1]. Гидратированные формы оксидов характеризуются высокой подвижностью элементов структуры – часто более высокой, чем при термообработке при существенно более высоких температурах. Кроме того, при обработке в среде ВФ имеется значительное число варьируемых параметров (температура, плотность ВФ, состав предшественников, введение различных добавок), что позволяет направлять синтез в сторону образования определённых соединений и фаз, в том числе – различных метастабильных форм, термический синтез которых невозможен.

В данной работе рассматривается синтез алюминатов ЩЗЭ и РЗЭ. Изучены возможности формирования композитов заданного химического состава и структуры при обработке соединений-предшественников в среде водных флюидов (ВФ) и выявлены закономерности влияния условий (параметров состояния, состава флюида) на протекание процессов химического синтеза и фазообразования под действием ВФ. Установлены:

- закономерности изменения реакционной способности соединений ЩЗЭ при синтезе их алюминатов;
- соотношения скоростей образования алюминатов ЩЗЭ и лантана (MA_2O_4 и $LaAlO_3$) при обработке в ВФ и при высокотемпературной обработке [2];
- ключевая роль стадии щелочного гидролиза при синтезе алюминатов металлов II группы из их нитратов в присутствии аммиака – образования гидроксидов $M(OH)_2$, которое предшествует восстановлению анионов NO_3^- [3].

Рассмотрена возможность воздействия на оксидные системы ВФ с целью модифицирования их характеристик и каталитических свойств. Эффективность данного подхода была оценена на примере системы La/MA_2O_4 ($M - Mg, Ca, Sr, Ba$).

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

Литература

1. А.А. Галкин, В.В. Лунин. Усп. Химии, 2005, 74, 24.
2. П.Р. Васютин, Е.А. Лагунова, М.Ю. Синев и др. СКФ-ТП, 2021, 16 (3), 73.
3. П.Р. Васютин, Ю.А. Гордиенко, М.Ю. Синев и др. СКФ-ТП, 2021, 16 (4), 14.

ORY-5

FORMATION OF COMPOUNDS AND PHASES DURING THE TREATMENT OF OXIDE $M_xO_y-Al_2O_3$ (M – Mg, Ca, Sr, Ba, and La) CATALYSTS FOR HIGH-TEMPERATURE SELECTIVE OXIDATION OF LIGHT ALKANE WITH SUPERCRITICAL WATER FLUID.

Vasyutin P.R.¹, Sinev M.Yu.¹, Gordienko Yu.A.¹, Lagunova E.A.¹, Ivakin Yu.D.²

¹ *FRC CP RAS, Kosygina st., 4, Moscow, 119991, Russia.*

² *Moscow State University, Chemical Faculty, Leninskiye Gory, 1, Moscow, 119991, Russia.*

The production of olefins in the processes of high-temperature selective oxidation of light alkanes (LA – methane and ethane) is attractive from the standpoint of increasing the efficiency of using natural gas components. The development of an active, selective, and, importantly, stable under harsh reaction conditions catalysts (temperature above 800°C, chemically aggressive reaction medium) is a key stage in the development of such technologies.

Aluminates of alkaline earth (AEE) and rare earth (REE) elements, being stable and high-melting compounds, are of interest as supports for catalysts for such processes. At the same time, some aluminates (for example, $LaAlO_3$) are themselves capable of catalyzing the processes under consideration.

The synthesis of complex oxides is the treatment of their precursors in water fluid (WF) medium is one of the promising and rapidly developing methods [1]. Hydrated forms of oxides are characterized by high mobility of structural elements, often higher than during heat treatment at much higher temperatures. In addition, the treatment in WF medium has a significant number of variable parameters (temperature, WF density, composition of precursors, the introduction of various additives), which allows to direct the synthesis towards the formation of certain compounds and phases, including – various metastable forms, not accessible using the thermal synthesis.

In this work the synthesis of AEE and REE aluminates is considered. The possibilities of the formation of composites of the given chemical composition and structure at the treatment of precursor compounds in WF are studied and the effect of the conditions (state parameters, fluid composition) onto the course of chemical synthesis and phase formation under the action of WF are revealed.

The following have been ascertained:

- regularities of change in the reactivity of AEE compounds during the synthesis of their aluminates;
- ratios of the rates of formation of AEE and lanthanum aluminates (MA_2O_4 and $LaAlO_3$) during their synthesis in the WF medium and at high-temperature processing [2];

- the key role of the alkaline hydrolysis stage in the synthesis of group II metal aluminates from their nitrates in the presence of ammonia – the formation of $M(OH)_2$ hydroxides, which precedes the reduction of NO_3^- anions [3].

A possibility of modifying the structure and catalytic properties of oxide systems via their treatment in WF medium is considered. The efficiency of this approach was evaluated on the example of the La/MA_2O_4 (M – Mg, Ca, Sr, Ba) system.

The regularities revealed in this work open up new possibilities for the directed synthesis of complex oxides with catalytic properties with respect to the high-temperature selective oxidation of light alkanes.

Literature

- 1 A.A. Galkin, V.V. Lunin. Success Chemistry, 2005, 74, 24.
- 2 P.R. Vasyutin, E.A. Lagunova, M.Yu. Sinev et al. SKF-TP, 2021, 16 (3), 73.
- 3 P.R. Vasyutin, Yu.A. Gordienko, M.Yu. Sinev et al. SKF-TP, 2021, 16 (4), 14.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
СИСТЕМЫ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ – ОКСИД КОБАЛЬТАСоколов И.Е.¹, Фомичев В.В.¹, Кустов А.Л.²¹*МИРЭА – Российский технологический университет*²*Московский государственный университет М.В. Ломоносова**sokolov_iliya@yahoo.com*

В настоящее время гетерогенные катализаторы и процессы с их использованием составляют основу современных технологий химической промышленности при глубокой переработке ископаемого или возобновляемого углеводородного сырья, производстве широкого спектра функциональных материалов с заданными свойствами, процессов тонкого органического синтеза, создания фармацевтических препаратов.

Одним из активно развивающихся подходов синтеза гетерогенных катализаторов является использование сверхкритических флюидов (СКФ). Использование СКФ технологий может упростить разделение уже синтезированных продуктов, сократить времена синтеза и обеспечить чистоту синтезируемых каталитических систем, провести более эффективное диспергирование активной фазы или импрегнирование определенной матрицы соединениями предшественниками активного компонента. Использование сверхкритического состояния вещества для синтеза многокомпонентных гетерогенных катализаторов с контролируемой удельной поверхностью и дисперсностью активной фазы выдвигает эти технологии на передний край современных разработок.

Целью настоящей работы являлось получение твердых растворов системы ZrO_2-CoO и исследование каталитических свойств составов в реакции разложения закиси азота. Синтез составов осуществляли на лабораторной системе диспергирования SAS-50 (Thar). Рассчитанные количества неорганических солей – ацетилацетонатов кобальта (II) и циркония растворяли в заданном объеме ацетонитрила и подавали в реактор. В качестве антирастворителя использовался диоксид углерода. Полученные составы были комплексно охарактеризованы набором инструментальных методов анализа: ИК-спектроскопия, синхронный ТГ-ДСК, рентгенофазовый анализ (РФА), анализ на содержания кобальта в образцах (ИСП-МС), измерение удельной поверхности (БЭТ), электронная микроскопия (ПЭМ) и фотоэлектронные исследования (РФЭС).

Согласно полученным результатам, свежеприготовленные методом SAS образцы представляли собой твердый раствор исходных солей на основе ацетилацетоната циркония. При повышении процентного содержания кобальта выше 21 масс. %, происходит смещение ИК полос поглощения колебаний функциональных групп, что

свидетельствует об образовании твердого раствора на основе ацетилацетоната кобальта. Изменение структуры твердого раствора подтверждалось как термическим анализом, так и изменением площади поверхности прокаленных составов. Площадь поверхности отожжённых образцов линейно возрастала от 5 до 23 м²/г при увеличении содержания кобальта от 3 до 21 масс. %. Дальнейшее увеличение кобальта до 24 масс. % приводило к уменьшению площади поверхности до 18 м²/г. Данные термического анализа демонстрировали линейное изменение температуры распада твердого раствора в сторону разложения индивидуального ацетилацетоната кобальта – область более низких температур по сравнению с температурой разложения ацетилацетоната циркония. Таким образом уменьшение температуры разложения твердого раствора приводит к образованию более мелких частиц и, как следствие, большей площади поверхности. Уменьшение площади поверхности состава 24 масс. % по всей видимости связано с изменением структуры твердого раствора и менее развитой поверхностью смешанного оксида кобальта (II, III) по сравнению с диоксидом циркония. На рисунке 1 представлена конверсия реакции разложения закиси азота для составов с различным содержанием кобальта. Каталитические свойства прямо коррелировали с результатами измерений площади поверхности – температура выхода конверсии на плато уменьшалась с 600 до 525 °С с увеличением содержания кобальта до 21 масс. %.

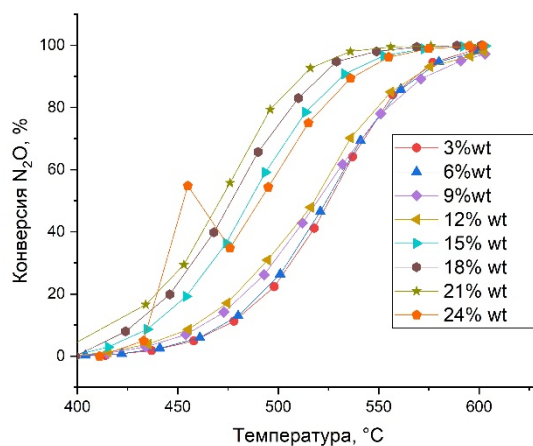


Рисунок 1 – Зависимость конверсии N₂O от процентного содержания кобальта.

Работа выполнена в рамках проекта по образованию молодежной лаборатории FSFZ – 0020 – 0007 от Минобрнауки.

ORY-6

METHOD FOR PRODUCING AND CATALYTIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS OF ZIRCONIUM DIOXIDE - COBALT OXIDE SYSTEM

Sokolov I.E.¹, Fomichev V.V.¹, Kustov A.L.²

¹ *MIREA - Russian Technological University*

² *Moscow State University M.V. Lomonosov*

sokolov_iliya@yahoo.com

At present, heterogeneous catalysts and processes using them form the basis of modern chemical industry technologies for the deep processing of fossil or renewable hydrocarbon raw materials, the production of a wide range of functional materials with desired properties, fine organic synthesis processes, and the creation of pharmaceuticals.

One of the actively developing approaches to the synthesis of heterogeneous catalysts is the use of supercritical fluids (SCF). The use of SCF technologies can simplify the separation of already synthesized products, reduce synthesis times and ensure the purity of the synthesized catalytic systems, conduct more efficient dispersion of the active phase or impregnation of a certain matrix with compounds of the precursors of the active component. The use of the supercritical state of a substance for the synthesis of multicomponent heterogeneous catalysts with a controlled specific surface area and dispersion of the active phase puts these technologies at the forefront of modern developments.

The purpose of this work was to obtain solid solutions of the ZrO₂ - CoO system and study the catalytic properties of the compositions in the reaction of nitrous oxide decomposition. The synthesis of the compositions was carried out on a laboratory dispersion system SAS -50 (Thar). The calculated amounts of inorganic salts, acetylacetonates of cobalt (II) and zirconium, were dissolved in a given volume of acetonitrile and fed into the reactor. Use carbon dioxide as an antisolvent. The resulting compositions were comprehensively characterized by a set of instrumental analysis methods: IR spectroscopy, synchronous TG-DSC, X-ray phase analysis (XRD), analysis for cobalt content in samples (ICP-MS), specific surface measurement (BET), electron microscopy (TEM) and photoelectronic research (XPS).

According to the results obtained, the samples freshly prepared by the SAS method were a solid solution of initial salts based on zirconium acetylacetonate. With an increase in the percentage of cobalt above 21 wt. %, there is a shift in the IR absorption bands of vibrations of functional groups, which indicates the formation of a solid solution based on cobalt acetylacetonate. The change in the structure of the solid solution was confirmed both by thermal analysis and by changes in the surface area of the calcined compositions. The surface area of the annealed samples increased linearly from 5 to 23 m²/g with an increase in the cobalt content

from 3 to 21 wt. %. Further increase in cobalt to 24 wt. % led to a decrease in surface area to 18 m²/g. The thermal analysis data demonstrated a linear change in the decomposition temperature of the solid solution towards the decomposition of individual cobalt acetylacetonate - a region of lower temperatures compared to the decomposition temperature of zirconium acetylacetonate. Thus, a decrease in the decomposition temperature of a solid solution leads to the formation of smaller particles and, as a consequence, a larger surface area. The decrease in the surface area of the composition 24 wt. % is apparently associated with a change in the structure of the solid solution and a less developed surface of mixed oxide of cobalt (II, III) in comparison with zirconium dioxide. Figure 1 shows the conversion of the nitrous oxide decomposition reaction for compositions with different cobalt content. The catalytic properties directly correlated with the results of measurements of the surface area - the temperature of the conversion on the plateau decreased from 600 to 525 °C with an increase in the cobalt content to 21 wt. %.

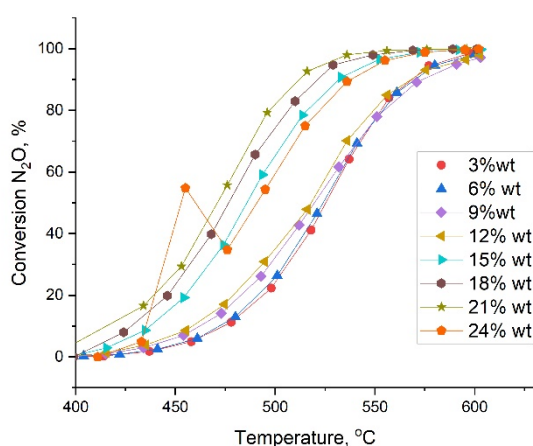


Figure 1 - Dependence of N₂O conversion on the percentage of cobalt.

The work was carried out within the framework of the project for the education of the youth laboratory FSFZ - 0020 - 0007 from the Ministry of Education and Science.

ЭКОЛОГИЧНЫЙ СИНТЕЗ ИМИНОВ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА
УГЛЕРОДА

Иванов Р.Е.^a, Меркулов В.Г.^{a,b}, Иванова Е.А.^{a,b}, Жарков М.Н.^a, Кучуров И.В.^a,
Злотин С.Г.^a

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

^b *РХТУ им Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

elizaveta.an.ivanova@gmail.com

В среде сверхкритического диоксида углерода (ск-СО₂) реакцией конденсации аминов с карбонильными соединениями без использования дополнительных катализаторов были получены имины – соединения, представители которых обладают биологической активностью [1], а также широко применяются в качестве полупродуктов в органическом синтезе [2].

Изучена модельная реакция бензальдегида (**1**, R¹ = Ph) и анилина (**2a**) в среде ск-СО₂ в широком интервале температур и давлений. Установлено, что при 35°C и 15 МПа образуется имин **3** (Схема 1) с выходом 95% в виде бесцветных кристаллов, не требующих последующей очистки. В найденных условиях *n*-анизидин (**2b**) вступает в реакцию с производными бензальдегида, содержащими донорные или акцепторные заместители в различных положениях ароматического кольца, а также с альдегидами, содержащими дезактивирующие группы (Схема 1).

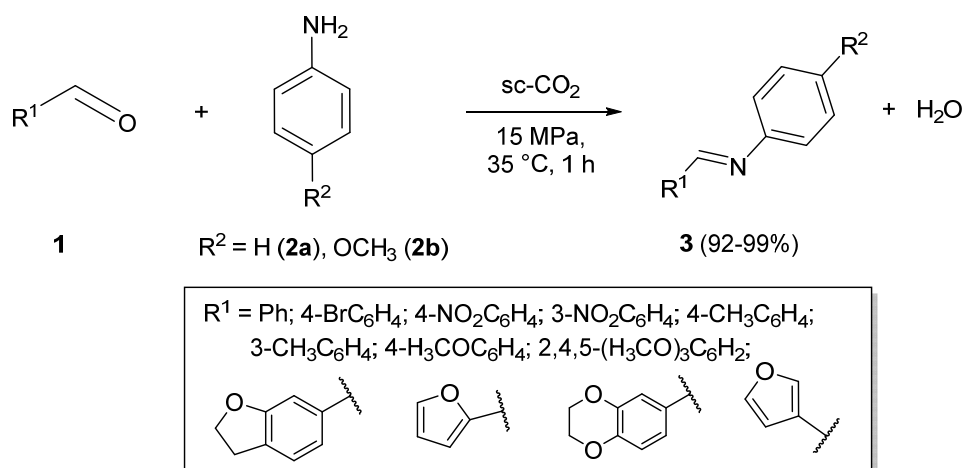


Схема 1. Образование альдиминов в среде ск-СО₂

Показано, что оптимальными условиями для реакции взаимодействия ароматического α -кетозфира **4a** с *n*-анизидином (**2b**) в ск-СО₂ являются 55°C, 8 МПа и время реакции 18 часов. Образующийся соответствующий кетимин **5** был выделен в кристаллической форме без дополнительной очистки с выходом 93% (Схема 2). В

предложенную реакцию с кетоэфиром **4b** вступают производные анилина, содержащие донорные или акцепторные заместители в *para* положении ароматического кольца, а также фенил- и бензоилгидразин (Схема 2).

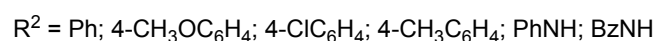
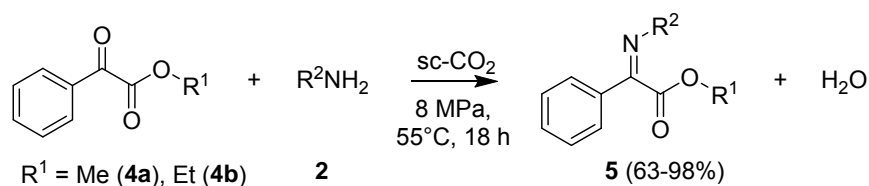


Схема 2. Образование кетиминов в среде ск- CO_2

При введении в эту реакцию этил пирувата (**4c**) образуется кетимин **6**, который самопроизвольно димеризуется с образованием пятичленного цикла **7** с выходом 88% (Схема 3). Подобные процессы, описанные в литературе [3], однако требуют использования кислот Бренстеда в качестве катализаторов.

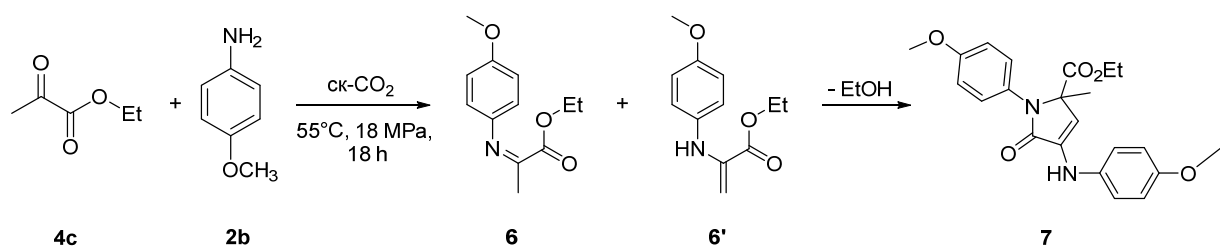


Схема 3. Димеризация кетимина 6

Таким образом, применение в синтезе иминов ск- CO_2 в качестве экологически чистой реакционной среды позволяет в мягких условиях и без использования катализаторов получать продукты различного строения с высоким выходом и не требующие дополнительной очистки.

Список литературы:

[1] Roriz BC, Buccini DF, dos SBF, Silva SR de S, Domingues NL de C, Moreno SE. Synthesis and biological activities of a nitro-shiff base compound as a potential anti-inflammatory agent. *Eur J Pharm Sci* 2020, 105300, 148

[2] Miroslaw, B. Homo- and Hetero-Oligonuclear Complexes of Platinum Group Metals (PGM) Coordinated by Imine Schiff Base Ligands. *Int. J. Mol. Sci.* 2020, 21, 3493

[3] del Corte, X.; López-Francés et al. A Multicomponent Protocol for the Synthesis of Highly Functionalized γ -Lactam Derivatives and Their Applications as Antiproliferative Agents. *Pharmaceuticals* 2021, 14, 782

ORY-7

GREEN SYNTHESIS OF IMINES IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE MEDIA

Ivanov R.E.^a, Merkulov V.G.^{a,b}, Ivanova E.A.^{a,b}, Zharkov M.N.^a, Kuchurov I.V.^a, Zlotin S.G.^a

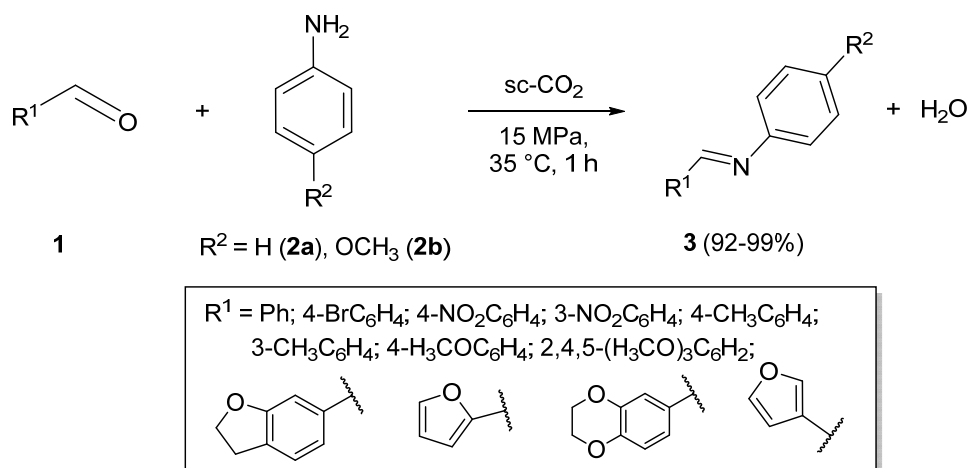
^a *N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^b *D.I. Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia*

elizaveta.an.ivanova@gmail.com

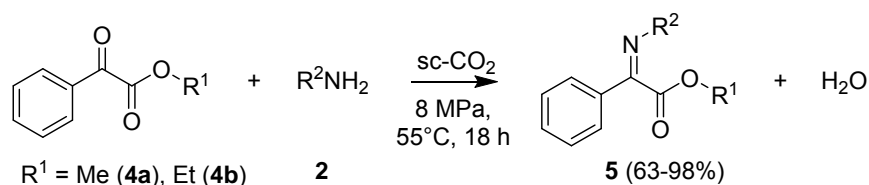
Condensation of amines with carbonyl compounds in supercritical carbon dioxide media (sc-CO₂) was performed to obtain imines – compounds with biological activity [1] and widely used as intermediates in organic synthesis [2].

A model reaction of benzaldehyde (**1**, R¹ = Ph) and aniline (**2a**) in sc-CO₂ medium was studied in a wide range of temperature and pressure conditions. It was found that at T = 35°C and P = 15 MPa, the target imine **3** (Scheme 1) was produced in 95% yield in the form of colorless crystals that did not require further purification. Under the found conditions, *p*-anisidine (**2b**) reacts with benzaldehyde derivatives containing donor or acceptor substituents at various positions of the aromatic ring, as well as with aldehydes containing deactivating groups (Scheme 1).



Scheme 1. Formation of aldimines in sc-CO₂ medium

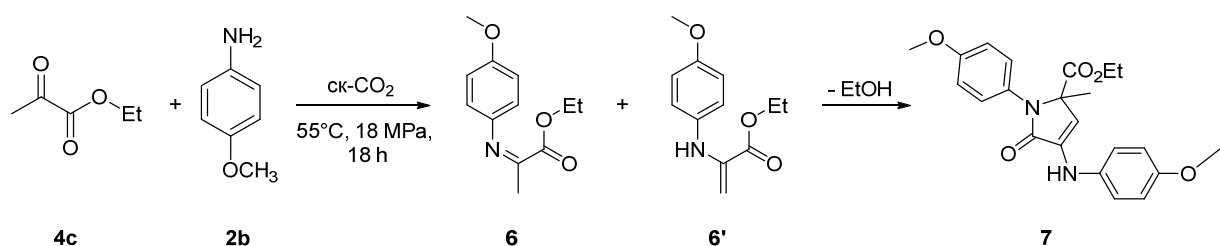
Condensation of aromatic α -ketoester **4a** with *p*-anisidine (**2b**) in sc-CO₂ was studied. It is optimal to carry out the reaction for 18 hours at T = 55°C, P = 8 MPa, thus, the corresponding ketimine **5** can be obtained in 93% yield in a crystal form (Scheme 2). It was shown that ketoester **4b** can be involved in the proposed reaction with aniline derivatives containing donor or acceptor substituents in the *para* position of the aromatic ring, as well as phenyl or benzoyl hydrazine (Scheme 2).



$\text{R}^2 = \text{Ph}; 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4; 4\text{-ClC}_6\text{H}_4; 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4; \text{PhNH}; \text{BzNH}$

Scheme 2. Formation of ketimines in sc-CO₂ medium

It was discovered that ethyl pyruvate (**4c**) reacts with *p*-anisidine resulting in ketimine **6** which spontaneously form the five-member ring product **7** in 88% yield (Scheme 3). Such phenomena have been reported previously [3] but the use of Brønsted acid as a catalyst was obligatory.



Scheme 3. Formation of the five-member ring compound 7

The developed environmentally friendly method for synthesis of imines in sc-CO₂ medium allows to exclude usage of catalysts and to obtain the crystalline products in mild conditions without further purification.

References:

- [1] Roriz BC, Buccini DF, dos SBF, Silva SR de S, Domingues NL de C, Moreno SE. Synthesis and biological activities of a nitro-schiff base compound as a potential anti-inflammatory agent. *Eur J Pharm Sci* 2020, 105300, 148
- [2] Mirosław, B. Homo- and Hetero-Oligonuclear Complexes of Platinum Group Metals (PGM) Coordinated by Imine Schiff Base Ligands. *Int. J. Mol. Sci.* 2020, 21, 3493
- [3] del Corte, X.; López-Francés et al. A Multicomponent Protocol for the Synthesis of Highly Functionalized γ -Lactam Derivatives and Their Applications as Antiproliferative Agents. *Pharmaceuticals* 2021, 14, 782

ОРГАНОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ФОТООКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА
МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В СРЕДЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДАМеркулов В.Г.^{a,b}, Иванов Р.Е.^a, Жарков М.Н.^a, Кучуров И.В.^a, Злотин С.Г.^a^aФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия^bФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

merkulovvlad068@gmail.com

Исследован процесс фотоокисления циклогексанола (**1**) молекулярным кислородом в среде сверхкритического диоксида углерода (ск- CO_2) в присутствии 2-фторантрахинона-9,10 (**3**) в качестве гетерогенного катализатора и найдены оптимальные условия протекания реакции, в которых выход циклогексанона (**2**) достигает 72% (Схема 1).

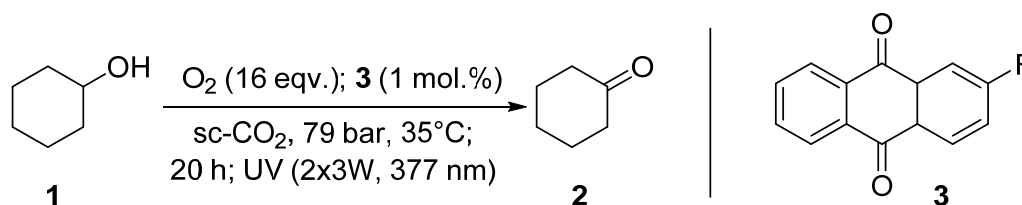


Схема 1. Фотокаталитическое окисление циклогексанола (**1**) в среде ск- CO_2

Установлено, что при одинаковых значениях температуры и соотношении реагентов выход циклогексанона (**2**) нелинейно зависит от давления, а, следовательно, и от плотности среды (Рисунок 1).

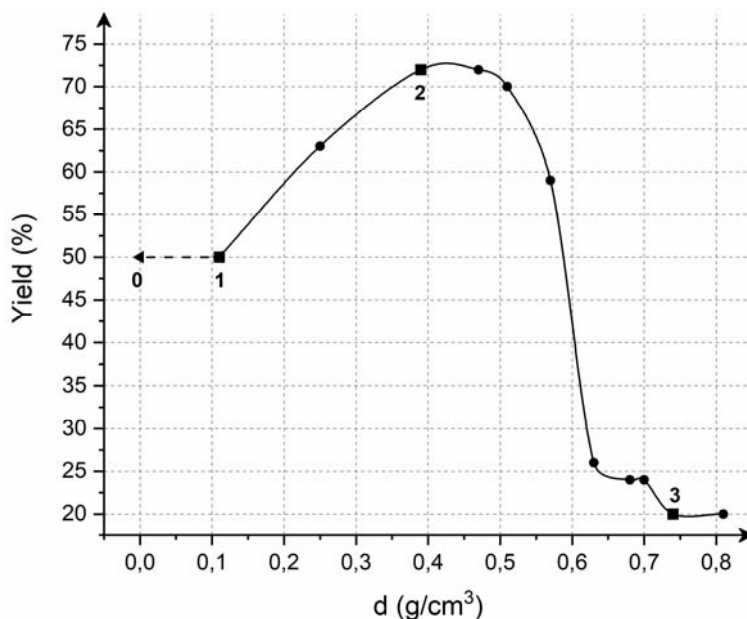


Рисунок 1. Зависимость выхода кетона **2** от плотности CO_2 при 35°C за 20 часов

Так, в атмосфере газообразного CO_2 (Точка 1, 48 бар) выход кетона **2** составил 50%. Аналогичные результаты (53%) получены при проведении процесса в *neat*-условиях, т. е.

в отсутствие диоксида углерода (Точка 0). Конверсия спирта **1** заметно увеличивается при переходе от газообразного к ск-СО₂ низкой плотности (Точка 2) и достигает своего максимума в области резкого роста плотности среды (область сверхкритической точки СО₂). Дальнейшее увеличение плотности ск-СО₂ приводит к снижению выхода реакции вплоть до 20% (Точка 3). Схожие результаты были получены в среде жидкого СО₂ (28°C, $d = 0.66 \text{ г/см}^3$), где продукт **2** образовывался с 15% выходом.

Наблюдаемая зависимость конверсии циклогексанола (**1**) от плотности среды, предположительно, объясняется его различной растворимостью в СО₂ в зависимости от условий. Газообразный СО₂, а затем низкоплотный ск-СО₂ насыщает изначально вязкий спирт **1**, превращая его тем самым в газорасширенную жидкость и способствуя массопереносу в гетерогенно-каталитическом процессе окисления, что и ускоряет реакцию. При переходе же в более плотную среду субстрат растворяется в СО₂, что приводит к падению концентрации спирта в зоне реакции на поверхности катализатора, а вместе с тем к замедлению реакции. При проведении реакции окисления циклогексанола в органических растворителях его конверсия составила 5–15%, что подтверждают выдвинутую концепцию.

Таким образом, низкоплотный сверхкритический СО₂ является перспективной средой для проведения процессов органокаталитического фотоокисления циклогексанола (**1**) молекулярным кислородом.

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

ORGANOCATALYTIC PHOTOOXIDATION OF CYCLOHEXANOL
WITH MOLECULAR OXYGEN IN THE CARBON DIOXIDE MEDIUM

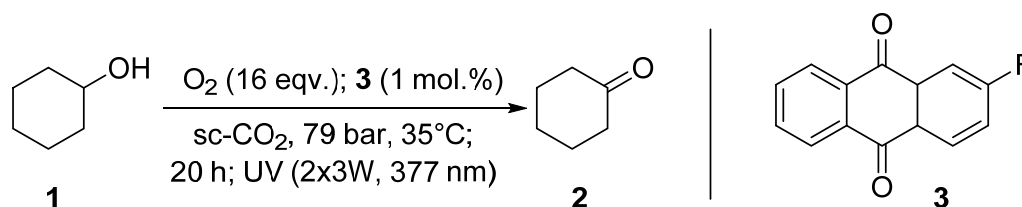
Merkulov V.G.,^{a,b} Ivanov R.E.,^a Zharkov M.N.,^a Kuchurov I.V.,^a Zlotin S.G.^a

^a*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS, Moscow, Russia*

^b*D.I. Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia*

merkulovvlad068@gmail.com

The process of photooxidation of cyclohexanol (**1**) with molecular oxygen in supercritical carbon dioxide (sc-CO₂) in the presence of 2-fluoroanthraquinone-9,10 (**3**) as the heterogeneous catalyst has been studied, and the optimal reaction conditions under which the yield of cyclohexanone (**2**) reaches 72% have been found (Scheme 1).



Scheme 1. Photocatalytic oxidation of cyclohexanol (**1**) in sc-CO₂ medium

It was found that at the same temperature and the ratio of reagents, the yield of cyclohexanone (**2**) depends non-linearly on pressure, and, consequently, on the density of the reaction medium (Figure 1).

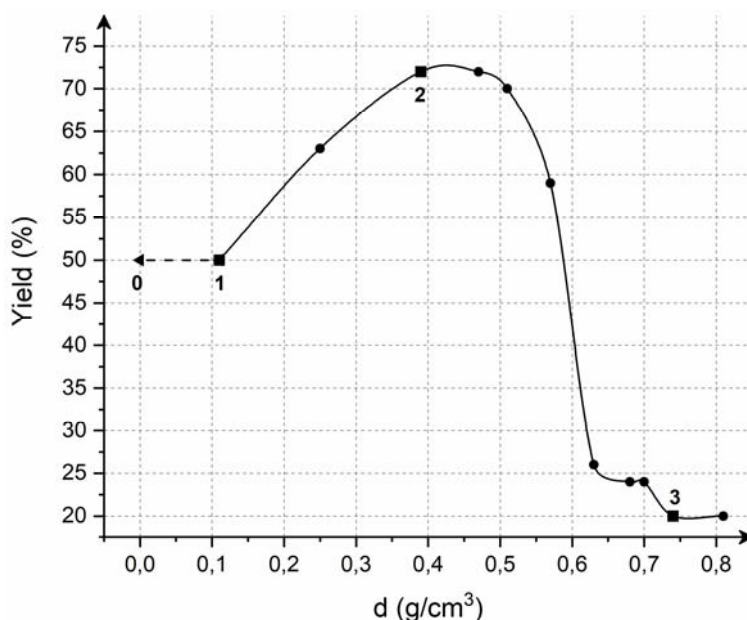


Figure 1. Yield of ketone **2** versus CO₂ density at 35°C for 20 h

Thus, in an atmosphere of gaseous CO₂ (Point 1, 48 bar), the yield of ketone **2** was 50%. Similar results (53%) were obtained when the process was carried out under neat conditions, i.e., in the absence of carbon dioxide (Point 0). The conversion of alcohol **1** noticeably increases

upon passing from gaseous to low-density sc-CO₂ (Point 2) and reaches its maximum in the region of a sharp increase in the density of the medium (the region near the CO₂ supercritical point). A further increase in the density of sc-CO₂ leads to a decrease in the reaction yield down to 20% (Point 3). Similar results were obtained in liquid CO₂ (28°C, $d = 0.66 \text{ g/cm}^3$), where product **2** was formed in 15% yield.

The observed dependence of the conversion of cyclohexanol (**1**) on the density of the medium is presumably due to its different solubility in CO₂ depending on the conditions. Gaseous CO₂, and then low-density sc-CO₂, saturates the initially viscous alcohol **1**, thereby converting it into a gas-expanded liquid and facilitating mass transfer in the heterogeneous catalytic oxidation process; thus, the reaction accelerates. Upon transition to a denser medium, the substrate dissolves in CO₂, which leads to a drop in the concentration of alcohol in the reaction zone near the catalyst surface; thus, the reaction slows down. Performing the oxidation reaction of cyclohexanol in organic solvents resulted in the alcohol **1** conversion of 5–15%, which confirms the proposed concept.

Thus, low-density supercritical CO₂ is a promising medium for carrying out the processes of organocatalytic photooxidation of cyclohexanol with molecular oxygen.

The work was supported by the Russian Science Foundation (project no. 23-73-00071).

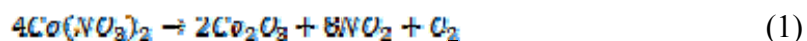
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ ЧАСТИЦ
НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ОКСИДА КОБАЛЬТА В ПРОЦЕССЕ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ВОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Сандугей Н.С., Гильмутдинов И.И., Сабирзянов А.Н.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», r45829@gmail.com

Всё большую популярность получают исследования, посвященные использованию уникальных свойств воды при суб- и сверхкритических параметрах (1). В большинстве своём исследования посвящены процессам получения водорода и различных фаз оксида алюминия в ходе реакции сверхкритического водного окисления, а также газификации органических веществ. В данном исследовании был проведен ряд экспериментов по получению методом сверхкритического водного окисления наноструктурированных композитных частиц на основе оксидов алюминия и оксида кобальта, являющихся прекурсором гетерогенного катализатора.

Эксперименты проводились на установке периодического действия. Методика проведения эксперимента и описание принципа работы установки представлены в работе (2), в диапазоне температур 350-410°C. Длительность реакции, при достижении заданной температуры, составляла 120-360 минут. По окончании времени выдержки системы при заданной температуре производилось нанесение оксида кобальта, путем осаждения из водного раствора кристаллогидрата нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в сверхкритической водной среде, в результате чего происходит разложение нитрата кобальта по уравнению 1:



Исследование текстурных характеристик образцов таких как площадь удельной поверхности, объем пор и среднего диаметра пор проводилось на анализаторе Nova 1200e. Для определения фазовый состава использовался рентгенографический анализ.

Результаты экспериментов показали, что на фазовый состав и площадь удельной поверхности образцов в значительной мере влияет изменение температуры системы. На рисунке 1 представлена зависимость удельной поверхности от температуры.

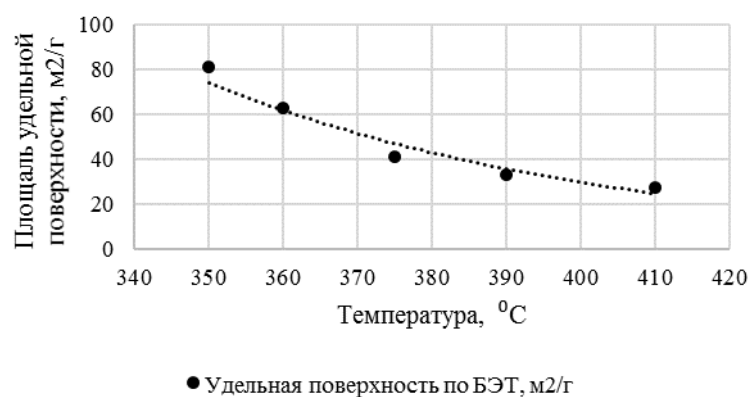


Рисунок 1. Зависимость удельной поверхности образцов и удельной поверхности микропор от температуры, $\tau=240$ мин

Изменение удельной поверхности образцов напрямую зависит от содержания гамма модификации оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что подтверждается с выводами аналогичных исследований (3).

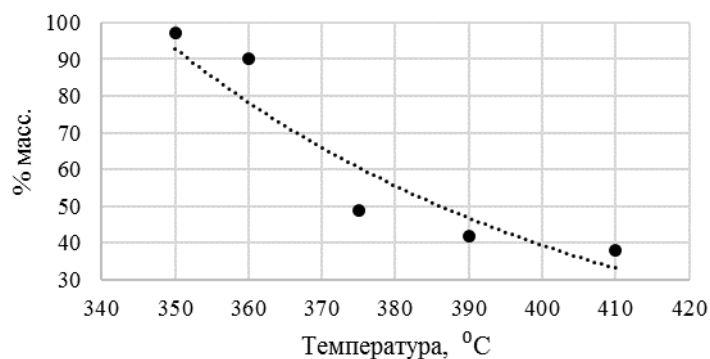


Рисунок 2. Зависимость содержания $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от температуры, $\tau=240$ мин

Благодарность. Исследование проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Наноматериалы и нанотехнологии» Казанского национального исследовательского технологического университета

1. Галкин, А. А. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях - универсальная среда для осуществления химических реакций / А. А. Галкин, В. В. Лунин // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 1. – С. 24-40;

2. Экспериментальное исследование фазовых превращений окислов алюминия в процессах суб- и сверхкритического водного окисления металлического алюминия / И. И. Гильмутдинов, Н. С. Сандугей, И. М. Гильмутдинов [и др.] // Теплофизика высоких температур. – 2022. – Т. 60, № 2. – С. 203-207;

ORY-9

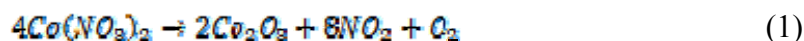
EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF OBTAINING COMPOSITE PARTICLES BASED ON ALUMINUM OXIDE AND COBALT OXIDE IN THE PROCESS OF SUPERCRITICAL WATER OXIDATION

Sandugey N.S., Gilmutdinov I.I., Sabirzyanov A.N.

Kazan National Research Technological University, r45829@gmail.com

Researches devoted to the use of the unique properties of water at sub- and supercritical parameters are gaining more and more popularity (1). Most of the research is devoted to the processes of obtaining hydrogen and various phases of aluminum oxide during the reaction of supercritical water oxidation, as well as gasification of organic substances. In this study, a number of experiments were carried out on the preparation of nanostructured composite particles based on aluminum oxide and cobalt oxide, which are a precursor of a heterogeneous catalyst, by the method of supercritical water oxidation.

The experiments were carried out on a batch facility. The experimental procedure and the description of the principle of operation of the installation are presented in work (2), in the temperature range of 350-410°C. The duration of the reaction, upon reaching the desired temperature, was 120-360 minutes. At the end of the system holding time at a given temperature, cobalt oxide was deposited by precipitation of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cobalt nitrate crystal hydrate from an aqueous solution in a supercritical aqueous medium, resulting in the decomposition of cobalt nitrate according to equation 1:



The study of the textural characteristics of the samples, such as the specific surface area, pore volume, and average pore diameter, was carried out on a Nova 1200e analyzer. X-ray diffraction analysis was used to determine the phase composition.

The results of the experiments showed that the phase composition and specific surface area of the samples are largely affected by changes in the temperature of the system. Figure 1 shows the dependence of specific surface area on temperature.

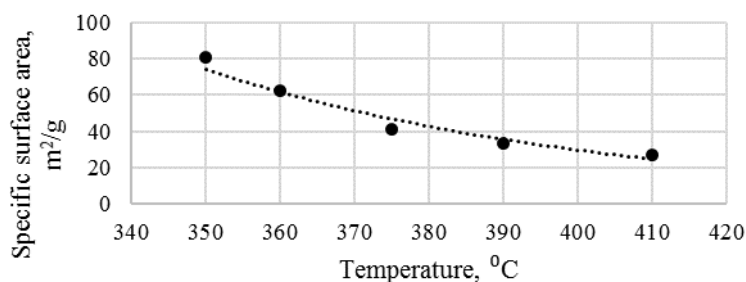


Figure 1. Dependence of the specific surface of the samples and the specific surface of micropores on temperature, $\tau=240$ min

The change in the specific surface of the samples directly depends on the content of the gamma modification of aluminum oxide $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, which is confirmed by the conclusions of similar studies (3).

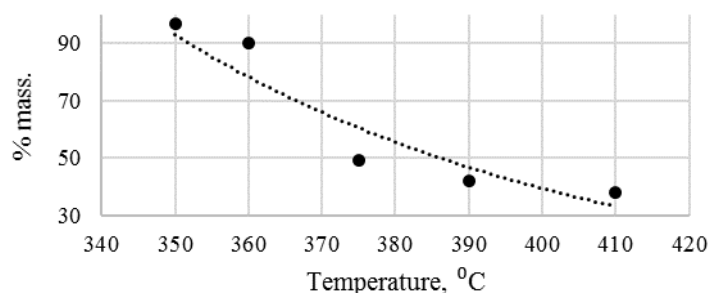


Figure 2. Dependence of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ content on temperature, $\tau=240$ min

Gratitude. The study was carried out using the equipment of the Center for Collective Use "Nanomaterials and Nanotechnologies" of the Kazan National Research Technological University.

1. Галкин, А. А. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях - универсальная среда для осуществления химических реакций / А. А. Галкин, В. В. Лунин // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 1. – С. 24-40;
2. Экспериментальное исследование фазовых превращений окислов алюминия в процессах суб- и сверхкритического водного окисления металлического алюминия / И. И. Гильмутдинов, Н. С. Сандугей, И. М. Гильмутдинов [и др.] // Теплофизика

ПОЛУЧЕНИЕ БРОМАНТАНА В СИСТЕМЕ СО/СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ СО₂Клетнов Д.А.^{1,2}, Бирюков К.О.¹, Николаев А. Ю.¹, Чусов Д. А.¹

1 – ИИЭОС РАН, Москва, Россия

2 – НИУ «ВШЭ», Москва, Россия

kletnovdmitry@gmail.com

N-(4-бромфенил)-2-адамантамин (далее бромантан, ладастен) представляет собой лекарственное вещество, применяющееся в качестве иммуностимулятором и ноотропом [1], при лечении постэнцефалитической соматогенной астении [2]. На данный момент существует несколько различных методов синтеза бромантана [3, 4], однако у этих методов есть существенные недостатки: дороговизна и большой расход катализатора, низкий выход реакции, использование избытка токсичных веществ и трудности с последующей очисткой. В сравнении с этими методами вызывает интерес работа [5], где рассматривается способ получения бромантана в атмосфере СО с использованием адамантанона и п-броманилина и каталитического количества RuCl₃. Преимуществами данного метода являются: хороший выход реакции, наряду с высокой атомной эффективностью, использование небольшого количества катализатора, отсутствие внешнего источника водорода.

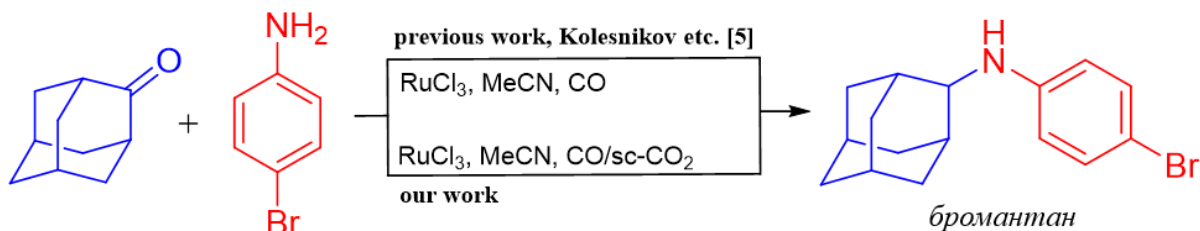


Схема 1. Методики синтеза N-(4-бромфенил)-2-адамантамина

Нами было выдвинуто предположение, что сверхкритический СО₂ (ск-СО₂) может увеличить каталитическую активность системы за счет повышения растворяющей и реакционной способности, интенсификации массообмена и иммобилизации катализатора [6, 7], при этом существенно не влияя на равновесие реакции за счёт своей химической инертности и хорошей смешиваемости с СО (Схема. 1).

Реакцию проводили при фиксированном давлении СО, варьируя содержание СО₂ в системе. В результате исследований была обнаружена зависимость выхода реакции от парциального давления ск-СО₂ в системе с максимумом при 40 атм. При этом значении давления выход составляет до 92%. (Рис. 1) .

Таким образом в ходе работы обнаружен новый потенциал применения sc-CO_2 в реакциях восстановительного аминирования в каталитических системах, содержащих комплексы переходных металлов и СО.

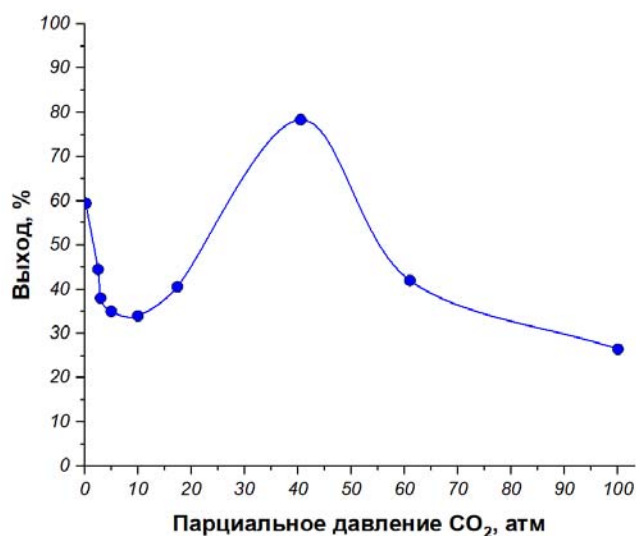


Рис. 1. Выход целевого продукта в зависимости от парциального давления CO_2 в смеси

Благодарности: Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы:

1. Караваева Т. А., Полторац С. В., Поляков А. Ю. Применение препарата Ладастен в терапии постинфекционных астенических расстройств //РМЖ. – 2009. – Т. 17. – №. 4. – С. 276-281.
2. Сумливая О. Н., Воробьева Н. Н., Каракулова Ю. В. Участие серотонинергической системы в формировании церебралстенического синдрома при клещевом энцефалите и его коррекция //Практическая медицина. – 2014. – №. 7 (83). – С. 71-74.
3. Аверин А. Д. и др. Палладий-катализируемое аминирование адамантан-1-и-2-аминами изомерных дигалогенбензолов //Журнал органической химии. – 2010. – Т. 46. – №. 1. – С. 64-72.
4. Климова Н. В. и др. Способ получения n-(4-бромфенил)-n-(2-адамантил) амина. – 1995.
5. Kolesnikov P. N. et al. Ruthenium-catalyzed reductive amination without an external hydrogen source //Organic letters. – 2015. – Т. 17. – №. 2. – С. 173-175.
6. Jessop P. G., Ikariya T., Noyori R. Homogeneous catalytic hydrogenation of supercritical carbon dioxide //Nature. – 1994. – Т. 368. – №. 6468. – С. 231-233.
7. Leitner W. Recent advances in catalyst immobilization using supercritical carbon dioxide //Pure and Applied Chemistry. – 2004. – Т. 76. – №. 3. – С. 635-644.

ORY-10

BROMANTANE SYNTHESIS IN THE CO/SUPERCritical CO₂ SYSTEM

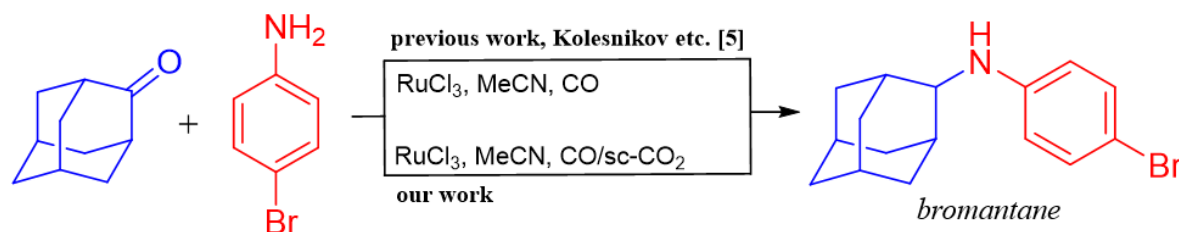
Kletnov D.A.^{1,2}, Biriukov K.O.¹, Nikolaev A.Yu.¹, Chusov D.A.¹

1 - INEOS RAS, Moscow, Russia

2 - Higher School of Economics, Moscow, Russia

kletnovdmitry@gmail.com

N-(4-bromophenyl)-2-adamantamine (later bromantane, ladasten) is a drug used as an immunostimulant and nootropic [1] in the treatment of postencephalitic somatogenic asthenia [2]. Currently, there are several different methods for the synthesis of bromantane [3, 4], however, these methods have significant drawbacks: the high cost and large catalyst consumption, low reaction yield, use of excess toxic substances and difficulties with subsequent purification. In comparison with these methods the work [5] which considers a method for the preparation of bromantane in a CO atmosphere using adamantanone and p-bromaniline and catalytic amount of RuCl₃, is of particular interest. The advantages of this method are: considerable reaction yield accompanied by high atomic efficiency, small catalyst amounts, and no external hydrogen source.



Scheme 1. Methods for the synthesis of N-(4-bromophenyl)-2-adamantamine

We assumed that supercritical CO₂ (sc-CO₂) could increase the catalytic activity of the system by improving the solubility and reactivity, intensifying the mass transfer and immobilizing the catalyst [6, 7], without significantly affecting the reaction equilibrium due to its chemical inertness and good miscibility with CO (Scheme 1).

The reaction was carried out at constant CO pressure by varying the CO₂ concentration in the system. Studies revealed a dependence of reaction yield on the partial pressure of sc-CO₂ in the system with a maximum at 40 atm with yield up to 92% (Fig. 1).

Thus, in the course of this work, we discovered a new potential for the application of sc-CO₂ in reductive amination reactions in catalytic systems containing transition metal complexes and CO.

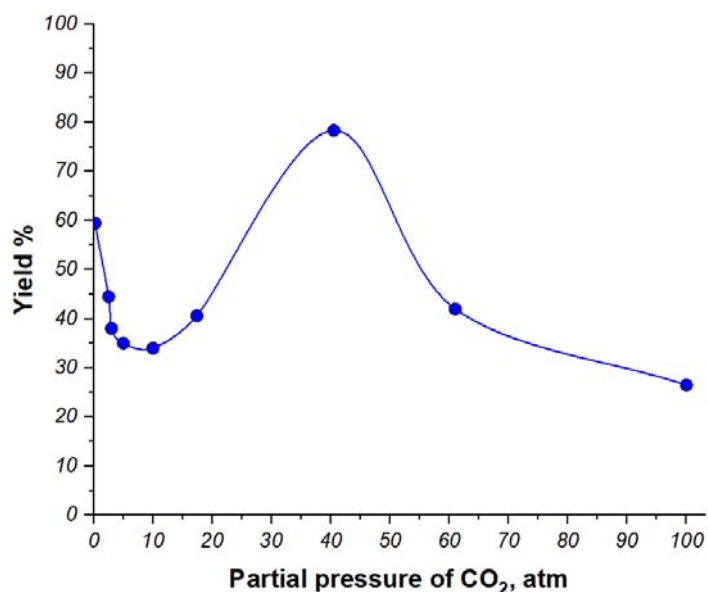


Fig. 1. Target product yield as a function of CO₂ partial pressure in the mixture

Acknowledgements: This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Contract No. 075-03-2023-642)

References:

1. Karavaeva T.A., Poltorak S. V., Polyakov A.Yu. Application of Ladasten in therapy of postinfectious asthenic disorders // RMJ. - 2009. - T. 17. - №. 4. - C. 276-281.
2. Sumlivaya O. N. N., Vorobyova N. N., Karakulova Yu V. Participation serotonergic system in the formation of cerebrastrhenic syndrome in tick-borne encephalitis and its correction // Practical Medicine. - 2014. - №. 7 (83). - C. 71-74.
3. Averin A. D. et al. Palladium-catalyzed amination of adamantane-1- and -2-amines of isomeric dihalogenbenzenes // Journal of Organic Chemistry. - 2010. - T. 46. - №. 1. - C. 64-72.
4. Klimova N. V. et al. Method for the preparation of n-(4-bromophenyl)-n-(2-adamantyl) amine. - 1995.
5. Kolesnikov P. N. et al. Ruthenium-catalyzed reductive amination without an external hydrogen source // Organic letters. - 2015. - T. 17. - №. 2. - C. 173-175.
6. Jessop P. G., Ikariya T., Noyori R. Homogeneous catalytic hydrogenation of supercritical carbon dioxide // Nature. - 1994. - T. 368. - №. 6468. - C. 231-233.
7. Leitner W. Recent advances in catalyst immobilization using supercritical carbon dioxide // Pure and Applied Chemistry. - 2004. - T. 76. - №. 3. - C. 635-644.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ЛИШАЙНИКА *HYPOGYMNINGIA
PHYSODES* МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Жильцов Д.В.¹, Бровко О.С.¹, Ивахнов А.Д.^{1,2}, Бойцова Т.А.¹, Слобода А.А.¹

1 – Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики

РАН им. академика Н.П. Лаверова, Архангельск, Россия

*2 – Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
Архангельск, Россия*

E-mail: dnorton.usa@gmail.com

Перспективными источниками соединений фенольной природы: флавоноидов, низкомолекулярных фенолов и лишайниковых кислот, являющихся природными антиоксидантами и обладающих широким спектром биологической активности, могут служить эпифитные лишайники *Hypogymnia physodes*, которые широко распространены в лесах на территории России.

Известно, что для экстрактов флавоноидов (ФВ) характерно капилляроукрепляющее, кардиотропное, спазмолитическое, гипотензивное, мочегонное, желчегонное, гепатозащитное, кровоостанавливающее и противовоспалительное действие. Антиоксидантные свойства ФВ имеют более широкий спектр, чем у таких сильных антиоксидантов, как витамины С и Е, селен и цинк [1]. Низкомолекулярные фенольные соединения (ФС) также являются сильными антиоксидантами, обеспечивая защиту от воздействия ультрафиолетового излучения, окисления и повреждения свободными радикалами.

К особой группе соединений фенольной природы относятся лишайниковые кислоты усниновая кислота, атранорин (АТ) и другие [2, 3], обладающие широким спектром биологической активности, включая противомикробные, противомикотические, анальгетические, противовирусные, антипротозойные, фунгицидные, антибиотические, противораковые свойства.

Для проведения сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) диоксидом углерода навеску сырья (~2 г) помещали в автоклав объемом 10 мл (Waters, USA) и разогревали термостат до требуемой температуры. Продолжительность нагрева не превышала 20 минут. После установления требуемой температуры (60, 75 и 90 °С) проводили процесс экстракции при скорости потока диоксида углерода 5,0 мл/мин с добавлением в качестве соразтворителя ацетона (0,5 мл/мин) при давлениях 250...350 атм. и продолжительности процесса 20, 40, 60, 80, 100 и 120 минут.

Содержание ФС в полученных экстрактах оценивали с использованием метода Пирла-Бенсона [4]. Содержание ФВ определяли фотоколориметрическим методом, основанным на реакции комплексообразования ФВ с солями металлов [5]. Количественное содержание АТ в экстрактах лишайника оценивали с помощью ВЭЖХ системы LCMS – 2020 (Shimadzu, Япония).

Результаты проведенных исследований показали, что максимальное извлечение соединений фенольной природы (до 80 % от их общего выхода) проходит в первые 20 минут экстракции в независимости от условий процесса (давление и температура) (рис. 1).

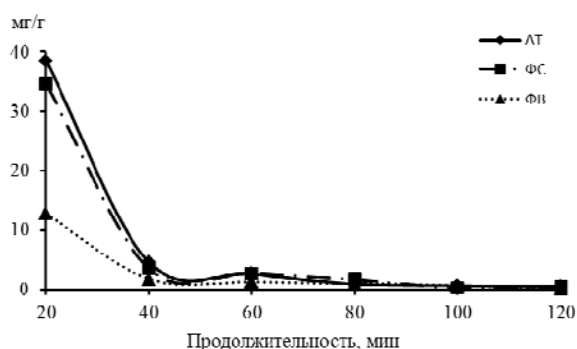


Рис. 1. Зависимость выхода АТ, ФС и ФВ от продолжительности СКФЭ (300 атм. и 75 °С)

Оптимальными условиями СКФЭ являются давление 300 атм., температура 75 °С и продолжительность экстракции 2 часа, при которых выход ФС, ФВ и АТ составляет 43,4 мг/г, 17,6 мг/г и 47,7 мг/г, соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синютина С.Е., Романцова С.В., Савельева В.Ю. Вестник ТГУ. 2011. Т.16. С. 345.
2. Brovko O.S., Ivakhnov A.D., Palamarchuk I.A., Voitsova T.A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. Vol. 11. № 8. P. 1306.
3. Voitsova T.A., Brovko O.S., Ivakhnov A.D., Zhiltsov D.V. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. Vol. 14. №. 7. P. 1135.
4. Бровко О.С., Орлов А.С., Зубов И.Н., Парфенова Л.Н. Вода: химия и экология. 2016. № 1. С. 62.
5. Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Музычкина Р.А., Толстиков Г.А. Природные флавоноиды. Новосибирск: Академическое изд-во "Гео", 2007, 232 с.

ORY-11

EXTRACTION PHENOLIC COMPOUNDS FROM THE LICHEN *HYPOGYMNIA PHYSODES* BY THE METHOD OF SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION

Zhiltsov D.V.¹, Brovko O.S.¹, Ivakhnov A.D.^{1,2}, Boitsova T.A.¹, Sloboda A.A.¹

¹*N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk, Russia*

²*Northern (Arctic) Federal University named after Lomonosov, Arkhangelsk, Russia*

E-mail: dnorton.usa@gmail.com

Promising sources of phenolic compounds (flavonoids, low molecular weight phenols, and lichen acids), which are natural antioxidants and have a wide range of biological activity, can be epiphytic lichens *Hypogymnia physodes*, which are widely distributed in forests in Russia.

It is known that extracts of flavonoids (FV) are characterized by capillary-strengthening, cardiotropic, antispasmodic, hypotensive, diuretic, choleric, hepatoprotective, hemostatic, anti-inflammatory effects. The antioxidant properties of FV have a wider range than such strong antioxidants as vitamins C and E, selenium and zinc [1]. Low molecular weight phenolic compounds (PC) are strong antioxidants, providing protection against the damaging effects of ultraviolet radiation, oxidation and free radical damage.

A special group of compounds of phenolic nature includes lichen acids [2, 3] (usnic acid, atranorin (AT), etc.), which have a wide range of biological activity, including antimicrobial, antimycotic, analgesic, antiviral, antiprotozoal, fungicidal, antibiotic, anticancer properties.

To perform supercritical fluid extraction (SCFE) with carbon dioxide, a sample of raw material (~2 g) was placed in a 10 ml autoclave (Waters, USA) and a thermostat was heated to the required temperature. The duration of heating did not exceed 20 minutes. After establishing the required temperature (60, 75 and 90 °C), the extraction process was carried out at a carbon dioxide flow rate of 5.0 ml/min with the addition of acetone (0.5 ml/min) as a co-solvent at pressures of 250–350 atm. and process durations of 20, 40, 60, 80, 100 and 120 minutes.

The PC content in the obtained extracts was estimated using the Pearl-Benson method [4]. The content of FV was determined by the photocolometric method based on the reaction of complex formation of FI with metal salts [5]. The quantitative content of antibodies in lichen extracts was assessed using the HPLC system LCMS-2020 (Shimadzu, Japan).

The results of the studies showed that the most complete extraction of phenolic compounds (up to 80% of their total output) takes place in the first 20 minutes of extraction, regardless of the process conditions (pressure and temperature) (Fig. 1).

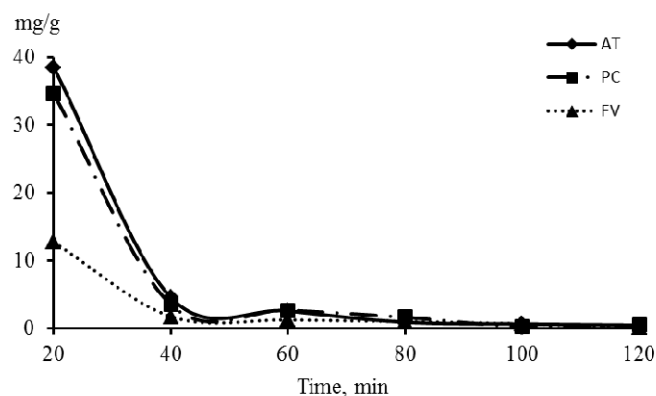


Fig. 1. Dependence of the release of AT, PC and FV on the duration of SCFE (300 atm. and 75 °C)

The optimal conditions for SCFE are a pressure of 300 atm., a temperature of 75 °C, and an extraction duration of 2 hours, at which the yield of PC, FV, and AT is 43.4 mg/g, 17.6 mg/g, and 47.7 mg/g, respectively.

REFERENCES

1. Sinyutina S.E., Romancova S.V., Saveleva V.Y. Vestnik TGU. 2011. T.16. P. 345.
2. Brovko O.S., Ivakhnov A.D., Palamarchuk I.A., Boitsova T.A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. No. 11. P. 1306.
3. Boitsova T.A., Brovko O.S., Ivakhnov A.D., Zhiltsov D.V. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. Vol. 14. No. 7. P. 1135.
4. Brovko O.S., Orlov A.S., Zubov I.N., Parfenova L.N. Voda: himiya i ekologiya. 2016. № 1. P. 62.
5. Korulkin D.YU., Abilov Z.A., Muzychkina R.A., Tolstikov G.A. Prirodnye flavonoidy. Novosibirsk: Akademicheskoe izd-vo "Teo", 2007, 232 p.

УДМ-12

МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Nd^{3+} В СИСТЕМЕ ВОДА - АЗОТНАЯ КИСЛОТА - ТОДГА - CO_2

Я.И. Зуев¹, М.О. Костенко¹, М.Ю. Синев², О.О. Паренаго^{1,3}

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

² *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук*

³ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический
факультет, Москва, Россия*

zuev@supercritical.ru

В настоящее время имеются достаточно развитые технологии по переработки отработанного ядерного топлива, в то время как технологии обращения с нетехнологическими отходами (НТО) на уровне 60-х годов прошлого века. В последнее время возрос интерес к использованию малоотходных технологий, обеспечивающих извлечение ценных компонентов из НТО. Это маловодные или безводные технологии, способные исключить или минимизировать образование высокоактивных отходов. Одним из таких методов является СФЭ. Есть литературные данные, где СФЭ используют для извлечения актинидов из нитратных растворов. Однако систематических данных о свойствах многокомпонентных систем, используемых для СФЭ металлов, практически отсутствуют.

Данная работа посвящена исследованию эффективности экстракции многозарядных ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) сверхкритическими флюидными экстрагентами, содержащий комплексообразователь. В этой работе в качестве иона РЗЭ использовался Nd^{3+} , а комплексообразователя – ТОДГА.

Целью выполненной работы является получение первичных данных по фазовому поведению индивидуальных экстрагентов, а также их комплексов с азотной кислотой и Nd^{3+} в сверхкритических флюидных средах для интенсификации процесса извлечения лантанидов.

Описаны результаты экспериментов по исследованию распределения ионов Nd^{3+} между водной и СК фазами в системе "вода – азотная кислота – ТОДГА – CO_2 ", которое определяет эффективность экстракции ионов.

Показано, что в диапазоне температур 313-353 К и давлений в системе 180-380 бар существует высокая растворимость комплексов неодима с ТОДГА, обеспечивающая им количественный переход во СК флюидную фазу на основе CO_2 .

ORY-12

INTERPHASE DISTRIBUTION OF Nd³⁺ IN THE SYSTEM WATER - NITRIC ACID - TODGA - CO₂

Ya.I. Zuev¹, M.O. Kostenko¹, M.Yu. Sinev², O.O. Parenago^{1,3}

¹ *Laboratory of Supercritical Fluid Technologies, IGIC RAS, Moscow, Russia*

² *Federal Research Center for Chemical Physics named after N.N. Semenov Russian Academy of Sciences*

³ *Lomonosov Moscow State University M.V. Lomonosov, Faculty of Chemistry, Moscow, Russia*

zuev@supercritical.ru

Currently, there are sufficiently developed technologies for the processing of spent nuclear fuel, while the technologies for handling non-technological waste (NTW) are at the level of the 60s of the last century. Recently, interest has increased in the use of low-waste technologies that ensure the extraction of valuable components from NTW. These are low-water or water-free technologies that can eliminate or minimize the generation of high-level waste. One of these methods is SFE. There are literature data where SFE is used to extract actinides from nitrate solutions. However, there are practically no systematic data on the properties of multicomponent systems used for SFE metals.

This work is devoted to the study of the efficiency of extraction of multiply charged ions of rare earth elements (REE) by supercritical fluid extractants containing a complexing agent. In this work, Nd³⁺ was used as the REE ion, and TODGA was used as the complexing agent.

The purpose of this work is to obtain primary data on the phase behaviour of individual extractants, as well as their complexes with nitric acid and Nd³⁺ in supercritical fluid media to intensify the process of extracting lanthanides.

The results of experiments on the study of the distribution of Nd³⁺ ions between the aqueous and SC phases in the "water - nitric acid - TODGA - CO₂" system, which determines the efficiency of ion extraction, are described.

It is shown that in the temperature range of 313–353 K and pressures in the system of 180–380 bar, there is a high solubility of neodymium complexes with TODHA, which provides them with a quantitative transition to the SC fluid phase based on CO₂.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ТРЕТ-БУТИЛАКРИЛАМИДА И N-ТРЕТ-

ПРОПИЛАКРИЛАМИДА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Попова А.А.^{1,3}, Шиман Д.И.^{2,3,4}, Черникова Е.В.¹, Будынина Е.М.¹, Костюк С.В.^{2,3,4},Тимашов П.С.³, Голубева Е.Н.^{1,3}¹ – Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия² – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь³ – ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России, Москва, Россия⁴ – Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусьnas.popova.04@gmail.com

Перспективность применения scCO_2 в синтезе высокомолекулярных соединений обусловлена отсутствием загрязнения продуктов традиционными органическими растворителями, экологичностью, а в ряде случаев и повышением скорости реакции за счет большей скорости массопереноса реагентов (эффект Тромсдорфа) и низкой вязкости среды [1]. Кроме того, изменение сольватирующей способности scCO_2 за счет варьирования параметров флюида (T , p , ρ) позволяет влиять на физические характеристики получаемых полимеров и их растворов (коэффициент полидисперсности M_w/M_n [2], характеристическую вязкость [3], температуру [4] и рН перехода клубко-глобула [3]). Тем не менее, несмотря на то, что в литературе и представлены отдельные примеры синтеза полимеров с заданными свойствами в среде СКФ, публикации, посвященные установлению детального механизма полимеризации в широком диапазоне параметров состояния, практически отсутствуют.

В работе осуществлена радикальная полимеризация поли-N-алкилакриламидов (поли-N-трет-бутилакриламида (ПНТБАМ) и поли-N-трет-изопропиламида (ПНИПАМ)) в среде scCO_2 при разных параметрах состояния ($T = 60-82$ °C, $p = 190-313$ бар, $\rho \sim 700-800$ кг/м³). Поли-N-алкилакриламиды и их сополимеры относятся к классу термочувствительных полимеров, используемых в медицине в качестве систем доставки лекарств и подложек для выращивания клеточных пластов [5]. Синтез полимеров проводили путем свободной и контролируемой RAFT (reversible addition–fragmentation chain transfer) радикальной полимеризации в присутствии азобисизобутиронитрила в качестве инициатора и 2-додecilсульфанилтиокарбонилсульфанил-2-метилпропиновой кислоты в качестве RAFT-агента. Полимеризацию проводили в стальном термостатируемом реакторе, снабженном магнитной мешалкой. В ряде случаев наблюдение за реакционной средой осуществляли с помощью смотровой ячейки [6].

Степень конверсии определяли методом ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H . Полученные полимеры были охарактеризованы методами гельпроникающей хроматографии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Показано, что многокомпонентная система *N*-трет-бутилакриламид -инициатор-RAFT агент-с CO_2 однофазна в условиях эксперимента. При одинаковых параметрах с CO_2 и времени проведения реакции молярная масса полимера, полученного свободнорадикальной полимеризацией, превышает M_n продукта RAFT процесса до 15 раз и составляет более тысячи кДа. Оценена растворимость ПНТБAM с разной молекулярной массой в с CO_2 . Определены критические температуры растворения (КТР) ряда полученных полимеров в водных растворах методами турбидиметрии и ЭПР спектроскопии в рамках методики спинового зонда.

Таким образом, показано, что в среде с CO_2 можно осуществлять синтез поли-*N*-алкилакриламидов разного состава. Полученные результаты указывают на возможность получения полимеров с заданными свойствами, в том числе адгезивностью клеток и КТР.

Работа выполнена в рамках государственной программы АААА-А21-121011590090-7.

1. *Liu W., Zhang Y., Chang H., Cai R., Ma P.* J. Phys.: Conf. Ser. 2021. Vol. 2101. № 1. P. 012063.
2. *O'Connor P., Yang R., Carroll W.M., Rochev Y., Aldabbagh F.* European Polymer Journal. 2012. Vol. 48. № 7. P. 1279.
3. *Cao L., Chen L., Lai W.* J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 2007. Vol. 45. № 5. P. 955.
4. *Hu Y., Cao L., Xiao F., Wang J.* Polym. Adv. Technol. 2010. Vol. 21. № 6. P. 386.
5. *Rwei S.-P., Chuang Y.-Y., Way T.-F., Chiang W.-Y.* J. Appl. Polym. Sci. 2016. Vol. 133. № 13. P. n/a.
6. *Костенко М.О., Паренаго О.О., Синёв М.Ю., Зуев Я.И., Лажко А.Э.* Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2023. Vol. Выпуск 3. P. Pages 6077.

N-*TERT*-BUTHYLACRYLAMIDE AND N-*TERT*-ISOPROPYLACRYLAMIDE
POLYMERIZATION IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE MEDIA

Popova A.A.^{1,3}, Shiman D.V.², Chernikova E.V.¹, Budynina E.M.¹, Kostjuk S. V.^{2,3},

Timashev P.S.³, Golubeva E.N.^{1,3}

¹ – *Lomonosov Moscow State University* |

² – *Belarusian State University*

³ – *I.M. Sechenov First Moscow State Medical University*

nas.popova.04@gmail.com

The prospects of using scCO₂ in the synthesis of high-molecular compounds are related to the absence of products contamination with traditional organic solvents, environmental friendliness, and in some cases, an increase in the reaction rate due to a higher rate of reagents mass transfer (Tromsdorff effect) and low viscosity of medium [1]. In addition, the change in the solvating capacity of scCO₂ caused by the variation of fluid parameters (T, p, ρ), allows one to alter the physical characteristics of the resulting polymers and their solutions (polydispersity index $D=M_w/M_n$ [2], the characteristic viscosity [3], temperature [4] and pH of the coil-globule transition [3]). Despite the fact that some examples of the polymers' synthesis with specified properties in SCF medium are presented in the literature, there are very few papers devoted to the determination of a detailed polymerization mechanism in a wide range of state parameters.

Radical polymerization of poly-N-alkylacrylamides (poly-N-*tert*-butylacrylamide (PNTBAM) and poly-N-*tert*-isopropylamide (PNIPAM)) was conducted in scCO₂ medium at different fluid parameters (T = 60-82 °C, p = 190-313 bar, ρ ~ 700-800 kg/m³). Poly-N-alkylacrylamides and their copolymers are thermosensitive polymers which causes their use in medicine as either drug delivery systems or carriers for cell layers growing [5]. Polymer synthesis was carried out by free as well as controlled RAFT (reversible addition–fragmentation chain transfer) radical polymerization in the presence of azobisisobutyronitrile as an initiator and 2-dodecylsulfanylthiocarbonylsulfanyl-2-methylpropionic acid as a RAFT agent. Polymerization was performed in a steel thermostatically controlled reactor equipped with a magnetic stirrer. In some cases, reaction medium was observed by means of high-pressure viewing cell [6]. The reaction conversion was determined by the method of nuclear magnetic resonance on ¹H nuclei. The obtained polymers were characterized by gel-penetrating chromatography and differential scanning calorimetry.

It is shown that the multicomponent system of N-*tert*-butylacrylamide-initiator-RAFT agent-scCO₂ is homogenic under experimental conditions. The molar mass of the polymer

obtained by free radical polymerization is more than 15 times superior than M_n of the RAFT process product and is of 10^3 kDa considering equal fluid properties and reaction times. The solubility of PNTBAM with different molecular weights in scCO₂ was estimated. The critical solution temperatures (CST) of a number of the obtained polymers in aqueous solutions were determined by turbidimetry and EPR spectroscopy within the framework of the spin probe technique.

Thus, it is shown that the synthesis of poly-N-alkylacrylamides of different compositions can be carried out in scCO₂ medium. The results indicate the possibility of obtaining polymers with the desired properties, including cell adhesion and CST.

The work was carried out within the framework of the state program AAAA-A21-121011590090-7.

1. *Liu W., Zhang Y., Chang H., Cai R., Ma P.* J. Phys.: Conf. Ser. 2021. Vol. 2101. № 1. P. 012063.
2. *O'Connor P., Yang R., Carroll W.M., Rochev Y., Aldabbagh F.* European Polymer Journal. 2012. Vol. 48. № 7. P. 1279.
3. *Cao L., Chen L., Lai W.* J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 2007. Vol. 45. № 5. P. 955.
4. *Hu Y., Cao L., Xiao F., Wang J.* Polym. Adv. Technol. 2010. Vol. 21. № 6. P. 386.
5. *Rwei S.-P., Chuang Y.-Y., Way T.-F., Chiang W.-Y.* J. Appl. Polym. Sci. 2016. Vol. 133. № 13. P. n/a.
6. *Костенко М.О., Паренаго О.О., Синёв М.Ю., Зуев Я.И., Лажко А.Э.* Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2023. Vol. Выпуск 3. P. Pages 6077.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ
СО₂-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД-СУЛЬФАТ САЛЬБУТАМОЛА С ПОМОЩЬЮ
УРАВНЕНИЙ ПЕНГА-РОБИНСОНА И СРА

Демченко А.М.¹, Иванов А.С.², Восков А.Л.², Воробей А.М.³, Костенко М.О.³

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

³Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова, Москва, Россия

E-mail: demchenko345@gmail.com

Сульфат сальбутамола – широко используемое бронхолитическое средство, и разработка методов его очистки является актуальной задачей. Использование для этих целей органических растворителей может вызывать сложности, связанные с удалением их следов из конечного продукта. Альтернативной является сверхкритическая флюидная экстракция с применением диоксида углерода в качестве растворителя. Достоинствами диоксида углерода являются его доступность и нетоксичность, простота достижения сверхкритической области, легкость удаления остатков растворителя, а также сильная зависимость его свойств от температуры и давления. Эта зависимость, а также использование малотоксичных полярных соразтворителей (диметилсульфоксида, этанола и т. п.) позволяет управлять растворимостью фармацевтического препарата в сверхкритическом флюиде.

Оптимальные условия проведения сверхкритической флюидной экстракции могут быть подобраны экспериментально, но эффективнее для этого использовать термодинамическое моделирование. В первую очередь необходимо описать индивидуальные вещества и бинарные системы, использующиеся в качестве растворителей, так как построение термодинамических моделей ведётся по принципу пирамиды. Таким образом, цель работы — построение термодинамической модели системы СО₂-ДМСО (диметилсульфоксид)-сульфат сальбутамола на основе уравнения состояния (УС) Пенга-Робинсона и Cubic Plus Association (CРА). Такой выбор уравнений обусловлен тем, что УС Пенга-Робинсона является более простым и быстро реализуемым, однако с его помощью невозможно получить точное описание систем с полярными компонентами, а уравнение СРА позволяет решить эту проблему.

В ходе работы был проведен сбор и анализ имеющихся данных по фазовым равновесиям (точкам кипения и точкам росы) и плотностям двойной системы CO₂-ДМСО при $T = 195\text{--}304\text{ К}$ и $T = 300\text{--}465\text{ К}$ соответственно. Т. к. в литературе сведения о растворимости сульфата салбутамола в данной двойной системе отсутствуют, она была измерена в ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова при $T=313\text{--}333\text{ К}$ и $p=8.6\text{--}21.7\text{ МПа}$, всего было получено 11 точек. Измерение проводилось в термостатируемой ячейке постоянного объёма прибавлением CO₂ к раствору сульфата салбутамола в ДМСО с визуальным контролем исчезновения мениска и появления помутнения (осадка).

На основе имеющихся данных сначала была построена термодинамическая модель двойной системы CO₂-ДМСО, а затем и модель всей тройной системы. При этом в качестве моделей использовались уравнение Пенга-Робинсона и уравнение CPA на основе уравнения Соавэ-Редлиха-Квонга. Оптимизация параметров бинарного взаимодействия осуществлялась нелинейным методом наименьших квадратов. Оба уравнения состояния позволяют корректно описать как фазовые равновесия в двойной подсистеме CO₂-ДМСО, так и растворимость сульфата салбутамола в ней. Однако в случае плотностей результаты расчётов на основе уравнения Пенга-Робинсона не согласуются с экспериментальными данными, особенно в богатой ДМСО области, что вызвано полярностью этого компонента. Уравнение CPA позволяет решить эту проблему учётом ассоциации полярных молекул и корректно описать как плотность во всём диапазоне составов, так и фазовые равновесия, включая растворимость сульфата салбутамола.

Таким образом, в данной работе были построены термодинамические модели систем CO₂-ДМСО и CO₂-ДМСО-сульфат салбутамола, а также показана пригодность использования уравнения Пенга-Робинсона для описания растворимости и иных фазовых равновесий даже без точного описания плотности флюида. В отличие от CPA, оно относится к кубическим уравнениям состояния, что упрощает его программную реализацию и расчёты с его участием.

Исследование выполнено в рамках темы «Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение» (№ 121031300039-1).

ORY-14

THERMODYNAMIC MODELING OF THE CO₂- DIMETHYL SULFOXIDE-SALBUTAMOL SULFATE SYSTEM USING PENG-ROBINSON AND CPA EQUATIONS

Demchenko A.M.¹, Ivanov A.S.², Voskov A.L.², Vorobei A.M.³, Kostenko M.O.³

¹*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Materials Science, Moscow, Russia*

²*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow, Russia*

³*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, Russia*

E-mail: demchenko345@gmail.com

Salbutamol sulfate is a widely used bronchodilator drug and development of the method of its purification is an actual problem. Usage of organic solvents for this purpose may cause difficulties with removal of their residuals from the final product. An alternative method is a supercritical fluid extraction with usage of carbon dioxide as a solvent. Advantages of carbon dioxide are its non-toxicity and accessibility, simplicity of the solvent residuals removal and strong dependence of its properties on pressure and temperature. This dependence together with usage of low-toxic polar cosolvents (dimethyl sulfoxide, ethanol etc.) allows to manage the solubility of the drug in a supercritical fluid.

Optimal conditions for supercritical fluid extraction can be obtained experimentally but it is more efficient to use thermodynamic modeling for this purpose. At first, it is necessary to describe pure substances and binary subsystems used as solvents, since thermodynamic models are built using the pyramid principle. So, the purpose of this work is to build a thermodynamic model of the system CO₂-DMSO (dimethyl sulfoxide)-salbutamol sulfate using Peng-Robinson and Cubic Plus Association (CPA) equations of state (EoS). These equations were chosen because Peng-Robinson EoS is simpler and faster to implement, however, it cannot be used to obtain an accurate description of systems with polar components, and the CPA equation helps to solve this problem.

In the present work existing data on phase equilibria (bubble point and dew point) and densities for the CO₂-DMSO binary system were collected for $T=195-304$ K and $T=300-465$ K respectively. As the data on salbutamol solubility in this binary system are not available in literature, they were obtained in Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry at $T=313-333$ K and $p=8.6-21.7$ MPa (11 experimental points). The measurements were carried in a thermostatic cell of constant volume by adding CO₂ to the solution of salbutamol sulfate in DMSO with visual control of meniscus disappearance and subsequent appearance of turbidity (sediment).

The existing data were used for building first the thermodynamic model of the CO₂-DMSO binary system and then the entire ternary system. The Peng-Robinson EoS and CPA equation based on Soave-Redlich-Kwong equation were used for modeling. The binary interaction parameters were optimized by the non-linear least squares method. Both equations of state allow to describe both phase equilibria in the CO₂-DMSO binary system and solubility of salbutamol sulfate in it correctly. However, in the case of Peng-Robinson equation, calculated values of density do not agree with experimental ones, especially in the region rich in DMSO, which is caused by polarity of this component. The CPA equation allows to solve this problem by taking into account the association of polar molecules and get a correct description of both densities in the entire range of compositions and phase equilibria including the solubility of salbutamol sulfate.

Thus, in present work, thermodynamic models of the CO₂-DMSO and CO₂-DMSO-salbutamol sulfate systems were built and it was also shown that the Peng-Robinson equation can be used to describe solubility and other phase equilibria, even without an accurate description of the fluid density. Unlike CPA, it is a cubic equation of state, which simplifies its software implementation and calculations.

Supported by the «Chemical Thermodynamics and Theoretical Materials Science» program (No. 121031300039-1).

МАСШТАБИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ АРАЛИИ И ЖЕНЬШЕНЯ В ПАКЕТЕ
ПРОГРАММ CHEMCAD

Шиндряев А.В., Артемьев А.И., Меньшутина Н.В.

Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И.Менделеева,

wtykapb@gmail.com

Процесс сверхкритической экстракции (СКЭ) биологически активных веществ (БАВ) из растительного сырья является сложным технологическим процессом [1]. При СКЭ учитывается влияние технологических параметров на выход БАВ: температура, давление, расход, состав потока растворителя и экстрагента. Возможность моделирования технологической схемы процесса СКЭ позволяет изучить процесс более детально и проводить масштабирование лабораторного оборудования на полупромышленный комплекс [2].

Масштабирование процесса СКЭ проводилось в несколько этапов: построение технологической схемы процесса из отдельных компонентов, расчет и моделирование технологической схемы процесса для определения задания регулятору, настройка оборудования и регулирующих клапанов, моделирование системы регулирования процесса и вывод технологических параметров. Моделирование технологической схемы лабораторной установки для проведения процесса сверхкритической экстракции проводилось по модели прогнозирования UNIFAC (универсальное псевдохимическое уравнение для расчета коэффициентов активности функциональных групп). Эта модель позволяет прогнозировать поведение неидеальной многокомпонентной смеси [3]. При моделировании учитывались массообменные химико-технологические процессы, фазовые равновесия и термодинамические свойства многокомпонентной системы. Проверка модели осуществлялась с использованием экспериментальных данных процесса сверхкритической экстракции на лабораторной установке объемом 250 мл.

На основании модели технологической схемы экстрактора объемом 250 мл было проведено масштабирование процесса СКЭ на пилотную установку объемом 25 л с возможностью рекуперации диоксида углерода. С использованием построенной модели произведены расчеты материальных потоков сверхкритической пилотной установки и энергетические затраты на теплообменные процессы и требуемую мощность оборудования. Помимо этого, изучено поведение трехкомпонентной системы при заданных концентрациях диоксида углерода, этанола и воды в процессе сверхкритической экстракции. Введение в технологическую схему рекуперации диоксида углерода

позволяет сократить выбросы в окружающую среду в разы, что соответствует принципам «Зеленой химии» [4].

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева "Приоритет-2030".

Библиографический список

1. Прокопчук Д.И. Сравнение качественного состава экстрактов листьев лавра, полученных методами сверхкритической флюидной экстракции и СВЧ экстракции / Д.И. Прокопчук, О.И. Покровский, О.О. Паренаго, С.А. Багателья, А.А. Марколия, С.А. Покрышкин, В.В. Лунин // Химия растительного сырья. – 2018. – №. 3. – С. 169-177.
2. Гумеров Ф.М. Суб- и сверхкритические флюидные среды в пищевой, парфюмерной и фармацевтической отраслях промышленности // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2017. – Т. 20, №. 8. – С. 30-35.
3. Zhao Y. Density-based UNIFAC model for solubility prediction of solid solutes in supercritical fluids / Zhao, Y., Wang, W., Liu, W., Zhu, J., Pei, X.// Fluid Phase Equilibria. – 2020. – Vol. 506. – P. 1-11.
4. Артемьев А.И. Сверхкритическая экстракция биологически активных веществ из аралии, женьшеня и мультифитоадаптогена : дисс. ... канд. тех. наук : 2.6.13 / Артемьев Артем Ильич ; науч. Рук. Н.В.Меньшутина ; РХТУ. – Москва, 2022. – 123 с.

ORY-15

SCALING THE PROCESS OF SUPERCRITICAL EXTRACTION OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES FROM ARALIA AND GINSENG IN THE CHEMCAD PROGRAM PACKAGE

Shindryaev A.V., Artemiev A.I., Menshutina N.V.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

wtyskapb@gmail.com

The process of supercritical extraction (SCE) of biologically active substances (BAS) from plant materials is a complex technological process [1]. The SCE process takes into account the influence of technological parameters on the output of BAS: temperature, pressure, flow rate, solvent and extractant composition. The possibility of modeling the technological scheme of the SCE process allows for a more detailed study of the process and scaling laboratory equipment to a semi-industrial complex [2].

The scaling of the SCE process was carried out in several stages: building a process technological scheme from individual components, calculation and modeling of the process technological scheme to determine the controller setting, equipment and control valve adjustment, modeling of the process control system, and output technological parameters. The laboratory setup technological scheme modeling for the SCE process is carried out using the UNIFAC prediction model (universal quasichemical equation for calculating the activity coefficients of functional groups). This model allows to predict the behavior of a nonideal multicomponent mixture [3]. The modeling takes into account mass-transfer chemical and technological processes, phase equilibria and thermodynamic properties of a multicomponent system. The model was verified using the experimental data of the SCE process on a laboratory setup with a volume of 250 ml. Based on the model of 250 ml extractor technological scheme, the SCE process was scaled to a pilot setup with a volume of 25 l with the possibility of carbon dioxide recovery. Using the constructed model, calculations of material flows of the supercritical pilot setup and the energy costs for heat exchange processes and required equipment power were carried out. Additionally, the behavior of a three-component system was studied at given concentrations of carbon dioxide, ethanol, and water during the supercritical extraction process. The introduction of carbon dioxide recovery into the technological scheme allows reducing emissions into the environment by several times, which corresponds to the principles of "Green Chemistry" [4].

The work was carried out within the framework of the development program of the D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology "Priority-2030".

References

1. Prokopchuk D.I. Comparison of the qualitative composition of laurus nobilis leaves extracts obtained by supercritical fluid extraction and microwave-assisted extraction / Pokrovskiy O.I., Parenago O.O., Bagatelia S.A., Markolia A.A., Pokryshkin S.A., Lunin V.V. // *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*. – 2018. – №. 3. – P. 169-177. (in Russ.)
2. Gumerov F. M. Sub-and supercritical fluid media in the food, perfume, and pharmaceutical industries // *Vestn. Kazan. Tekhnol. Un-ta*. – 2017. – V. 20. № 8. – P. 30-35 (in Russian).
3. Zhao Y. Density-based UNIFAC model for solubility prediction of solid solutes in supercritical fluids / Zhao, Y., Wang, W., Liu, W., Zhu, J., Pei, X.// *Fluid Phase Equilibria*. – 2020. – Vol. 506. – P. 1-11.
4. Artemiev A.I. Supercritical extraction of biologically active substances from aralia, ginseng, and multiphytoadaptogen. *Candidate's thesis*. Moscow, 2022, 123 p. (in Russian)

ПОЛУЧЕНИЕ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА, ИХ ИМПРЕГНАЦИЯ
ЛИДОКАИНОМ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Кузьмиков М.С.^{1,2}, Дышин А.А.¹, Торшинина Н.А.¹, Киселев М.Г.¹

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

² *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

e-mail: kms@isc-ras.ru

Аэрогели и композиты на их основе представляют новый класс материалов, обладающих рядом уникальных свойств. Относительно высокая удельная поверхность, уникальные значения плотности и коэффициента теплопроводности позволяют использовать класс материалов в различных сферах промышленности. Необходимо отметить, что возможно контролировать параметры получаемых образцов, изменяя условия синтеза.

Наличие развитой пористой структуры позволяет использовать аэрогели в качестве матрицы для доставки лекарственных соединений. Следовательно, важным параметром является биосовместимость. Аэрогели на основе полисахаридов, в этом контексте, обладают рядом преимуществ по сравнению с аналогами на неорганической основе. Сравнительно низкое раздражающее действие, возможность разложения организмом и невысокая стоимость исходных веществ выгодно выделяют полисахаридный вариант аэрогелей. В работе использован наиболее распространенный представитель выбранного класса соединений - крахмал.

В качестве модельного лекарственного соединения для импрегнации аэрогелей использован лидокаин - местный анестетик и сердечный депрессант. Выбор обусловлен высоким значением растворимости в сверхкритическом диоксиде углерода (scCO_2). Кроме того, в медицине используется его гидрохлорид, растворимый в воде. Равномерное распределение малыми порциями в объёме аэрогеля позволяет нивелировать низкую водорастворимость и использовать не функционализированное вещество.

Образцы получали приготовлением 5% суспензии крахмала в воде, далее смесь нагревали до 100°C и поддерживали температуру в течении 30 минут при перемешивании. В течении указанного времени наблюдался процесс образования гелеобразной массы. Далее образцы выдерживались сутки при температуре 4°C , затем еще сутки при температуре -15°C . После этого, образцы промывались трое суток, замещая воду в структуре геля на этанол.

Далее проводился процесс сверхкритической сушки, при значениях давления 200

бар и температуре 40°C, позволяя нивелировать действие капиллярных сил и сохранить развитую структуру аэрогеля. Часть образцов высушена другими способами.

Плотность образца, высушенного в скСО₂ ~ 83,7 кг/м³. Этот же образец использован для проведения процесса импрегнации. Параметры среды - давление 200 бар, температура 40°C.

Сверхкритическая сушка аэрогелей и их импрегнация были проведены с использованием уникальной научной установки (<http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/>) Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН) (Россия).

Наличие лидокаина в структуре образцов аэрогеля подтверждено при помощи данных спектроскопии комбинационного рассеяния. Результаты исследования обсуждаются в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 22-13-00257, 2022-2024).

ORY-16

PRODUCTION OF STARCH-BASED AEROGELS AND THEIR IMPREGNATION WITH LIDOCAINE IN AN ENVIRONMENT OF SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

Kuzmikov M.S.^{1,2}, Dyshin A.A.¹, Torshinina N.A.¹, Kiselev M.G.¹

¹ *Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Ivanovo, Russia*

² *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*

e-mail: kms@isc-ras.ru

Aerogels and composites based on them represent a new class of materials with a several unique properties. Relatively high specific surface area, unique values of density and thermal conductivity allows to the materials to be used in various industries. It should be noted that it's possible to control the parameters of the obtained samples by changing the synthesis conditions.

The presence of a developed porous structure makes it possible to use aerogels as a matrix for drug delivery. Therefore, biocompatibility is an important parameter. Polysaccharide-based aerogels, in this context, have a number of advantages over inorganic-based counterparts. A relatively low irritating effect, the possibility of decomposition by the organism, and the low cost of the starting materials favorably distinguish version of aerogels based on polysaccharides. The most common representative of the selected class of compounds, starch, was used in the work.

Lidocaine, a local anesthetic and cardiac depressant, was used as a model drug compound for aerogel impregnation. The choice was made due to the high solubility in supercritical carbon dioxide (scCO₂). In addition, in medicine is applied a hydrochloride of lidocaine, which is soluble in water. Uniform distribution in small portions in the volume of the aerogel makes it possible to level the low water solubility and usage of non-functionalized substance.

Samples were obtained by preparing a 5% suspension of starch in water, then the mixture was heated to 100°C and the temperature was maintained for 30 minutes with stirring. During this time, the formation of a gel-like mass was observed. Next, the samples were kept for a day at a temperature of 4°C, then another day at a temperature of -15°C. After that, the samples were washed for three days, replacing the water in the gel structure with ethanol.

On the next stage, the process of supercritical drying was carried out at a pressure of 200 bar and a temperature of 40°C. This is allowing the possibility of leveling the effect of capillary forces and maintaining the developed structure of the aerogel. Some of the samples were dried using other methods.

The images obtained by scanning electron microscopy (SEM) showed clear differences in the structure of the surface of the samples dried by different methods.

Density of the sample dried in scCO₂ ~ 83.7 kg/m³. The same sample was used for the impregnation process. Medium parameters - pressure 200 bar, temperature 40°C.

Supercritical drying of aerogels and their impregnation were performed using the molecular fluid spectroscopy facility (<http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/>) of G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (ISC RAS) (Russia).

The presence of lidocaine in the structure of the aerogel samples was confirmed using Raman spectroscopy data. The results of the study are discussed in the report.

This work was supported by the Russian Science Foundation (Russian Science Foundation No. 22-13-00257, 2022-2).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ЛАЗЕРНОГО ПУЧКА ПРИ ЛАЗЕРНОЙ
АБЛЯЦИИ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Епифанов Е. О., Минаев Н. В., Рыбалтовский А. О., Юсупов В. И.

*Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва,
Троицк, rammic0192@gmail.com*

Использование лазерных технологий в сочетании со сверхкритическими флюидами (СКФ) открывают уникальные возможности для синтеза наночастиц различных веществ или микроструктурирования материалов. Однако, во время абляции мишени в сверхкритическом диоксиде углерода (ск CO_2) наблюдаемый поперечный размер области воздействия значительно превышает аналогичный размер при абляции в воздухе [1]. В данной работе исследовалось влияния параметров сверхкритических флюидов на процесс лазерной абляции, в том числе на диаметр и глубину образующихся кратеров. В экспериментах абляция мишени из нержавеющей стали проводилась наносекундными импульсами на воздухе, в газообразном, жидком и сверхкритическом CO_2 , а также в двух фазовых состояниях аргона (Ar) – сверхкритическом и газообразном. В экспериментах использовался волоконный лазер с длиной волны $\lambda = 1064$ нм, энергией в импульсе 1 мДж, длительностью импульса $\tau = 2$ нс и частотой $\nu = 2$ кГц. Мишень была установлена в реакторе высокого давления с большим количеством смотровых окон. Абляция проводилась в геометрии сверху-вниз в трех средах в разных фазовых состояниях. Процесс абляции контролировался с помощью съемки на скоростную камеру. В экспериментах регистрировались радиусы перетяжки ω_0 в каждом из случаев.

Был обнаружен эффект значительного уширения пятна воздействия лазерного излучения на поверхности металлической мишени во время абляции в ск CO_2 , по сравнению с геометрическими размерами пятна лазерного пучка. Как видно из рис.1, А, радиус лазерной перетяжки ω_0 при абляции в ск CO_2 , относительно воздуха, практически не изменяется. Однако, при многократном воздействии в одну точку, радиус пятна воздействия излучения на мишень увеличивается. При воздействии 1000 импульсов в одну точку в ск CO_2 пятно увеличивается в 10 раз, в отличии аналогичного воздействия на воздухе – след увеличивается в 2 раза (рис.1, В, С). В качестве возможного объяснения наблюдаемого расширения пятна рассматривалось влияние выбросов плазмы, материала мишени и возникающих конвективных потоков. Так как при абляции на воздухе первые два фактора тоже присутствуют, то их можно исключить и рассматривать только конвективные потоки, вызванные лазерным нагревом мишени. Конвективные потоки на

воздухе оказывают существенно меньшее влияние на лазерное излучение. Также продемонстрировано, что происходит уширение лазерного пучка за счёт тепловой линзы, возникновение которой зависит от плотности вещества.

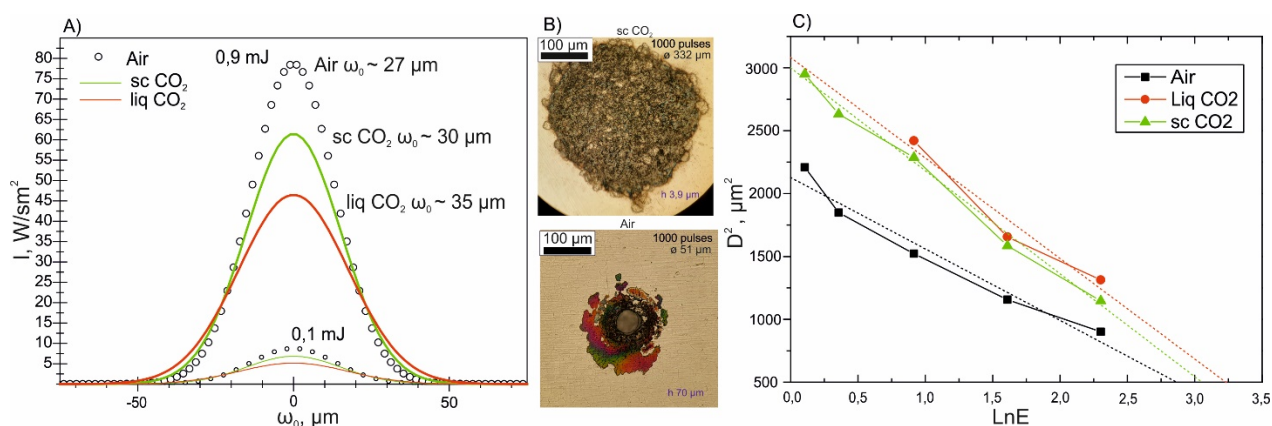


Рис.1. А) График зависимости плотности мощности от радиуса перетяжки, В) Фотографии пятен после многократного воздействия (1000 импульсов), С) график зависимости квадрата диаметра пятна от натурального логарифма энергии ($\ln E$).

Список литературы

1. Е. О. Елифанов, А. О. Рыбалтовский, Н. В. Минаев, и В. И. Юсупов, “Особенности фокусировки лазерного излучения в сверхкритическом CO₂,” *Письма в журнал технической физики*, vol. 49, no. 2, p. 44, 2023, doi: 10.21883/PJTF.2023.02.54286.19362.

ORY-17

INVESTIGATION OF LASER BEAM TRANSFORMATION DURING LASER ABLATION IN A SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE MEDIUM

Epifanov E.O., Minaev N.V., Rybaltovskiy A.O., Yusupov V. I.

Institute of Photon Technologies FSRC “Crystallography and Photonics” RAS, Moscow,
Troitsk, rammic0192@gmail.com

The use of laser technologies in combination with supercritical fluids (SCF) opens up unique opportunities for the synthesis of nanoparticles of various substances or the microstructuring of materials. However, during target ablation in supercritical carbon dioxide (sc CO₂), the observed transverse size of the impact area significantly exceeds the similar size during ablation in air [1]. In this work, we studied the influence of the parameters of supercritical fluids on the process of laser ablation, including the diameter and depth of craters formed. In experiments, ablation of a stainless steel target was carried out by nanosecond pulses in air, in gaseous, liquid, and supercritical CO₂, as well as in two phase states of argon (Ar), supercritical and gaseous. A fiber laser with a wavelength $\lambda = 1064$ nm, pulse energy 1 mJ, pulse duration $\tau = 2$ ns, and frequency $\nu = 2$ kHz was used in the experiments. The target was installed in a high pressure reactor with a large number of viewing windows. Ablation was carried out in top-down geometry in three media in different phase states. The ablation process was monitored by shooting with a high-speed camera. In experiments, waist radii ω_0 were recorded in each of the cases.

The effect of a significant broadening of the spot of laser radiation on the surface of a metal target during ablation in sc CO₂ was found, compared with the geometric dimensions of the spot of the laser beam. As can be seen from Fig. 1a, the radius of the laser waist ω_0 during ablation in sc CO₂, relative to air, practically does not change. However, with repeated exposure to one point, the radius of the spot of radiation impact on the target increases. When exposed to 1000 pulses at one point in sc CO₂, the spot increases by 10 times, in contrast to a similar effect in air, the trace increases by 2 times (Fig. 1, B, C). As a possible explanation for the observed expansion of the spot, the influence of plasma ejections, target material, and emerging convective flows was considered. Since the first two factors are also present during ablation in air, they can be excluded and only convective flows caused by laser heating of the target can be considered. Convective flows in air have a much smaller effect on laser radiation. It has also been demonstrated that the laser beam is broadened due to a thermal lens, the occurrence of which depends on the density of the substance.

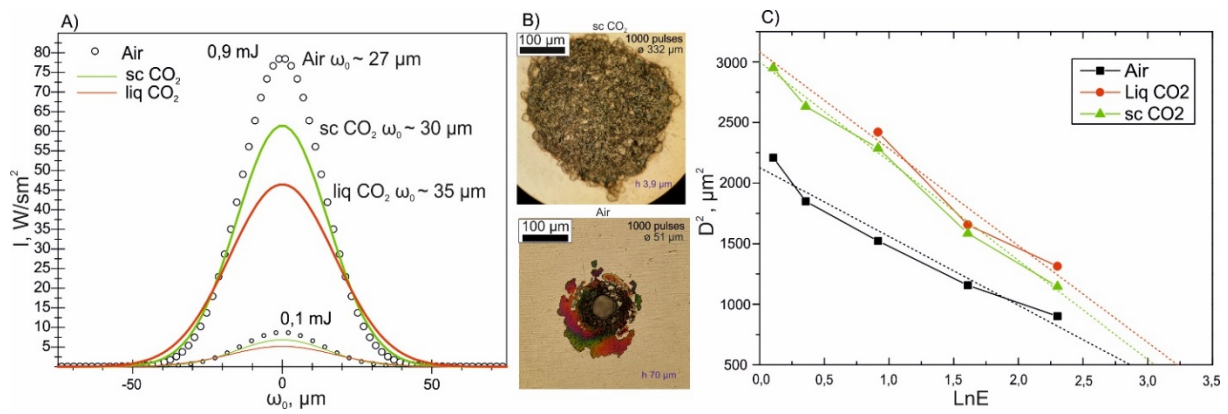


Fig.1. A) Plot of power density versus waist radius, B) Photographs of spots after repeated exposure (1000 pulses), C) Plot of squared spot diameter versus natural logarithm of energy ($\text{Ln}E$).

Bibliography

1. E. O. Epifanov, A. O. Rybaltovsky, N. V. Minaev, and V. I. Yusupov, "Peculiarities of focusing laser radiation in supercritical CO₂," Letters to the Journal of Technical Physics, vol. 49, no. 2, p. 44, 2023. doi: 10.21883/PJTF.2023.02.54286.19362.

NOESY В ОПРЕДЕЛЕНИИ ПРЕОБЛАДАЮЩЕЙ КОНФОРМАЦИИ ТОЛФЕНАМОВОЙ
КИСЛОТЫ В СРЕДЕ СК-CO₂

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

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*

kvb@isc-ras.ru

Некоторые лекарства обладают недостаточной растворимостью, что ограничивает их биодоступность и эффективность применения. Растворимость можно улучшить, используя микронизированные формы, обладающие увеличенной площадью взаимодействия «вещество-растворитель», что в свою очередь обеспечивает достижение необходимой концентрации в заданной области. На сегодняшний день существует большое количество методов микронизации, начиная от механического перемола, заканчивая использованием высокотехнологичных подходов на основе сверхкритических флюидных (СКФ) технологий [1]. Использование СКФ технологий предполагает широкий спектр методов, где вещество в состоянии сверхкритического флюида выступает в роли растворителя [2] или антирастворителя [3]. В качестве сверхкритического флюида в процессах микронизации чаще всего используют сверхкритический диоксид углерода (СК-CO₂). Варьируя параметры состояния системы (давление и температуру) возможно получить частицы микронного размера, однако важной сопутствующей задачей является контроль полиморфной формы, которая наряду с размером частиц может изменяться. Изменение полиморфной формы также может коренным образом оказывать влияние на свойства микронизированного вещества [4]. Для соединений с конформационно определяемым полиморфизмом, предсказать такого рода изменения возможно еще на стадии раствора, в соответствии с преобладающей в нем конформацией молекулы [5]. Таким образом, контроль доминирующей конформации, полиморфной формы и дисперсности получаемых частиц в процессах микронизации с использованием СКФ, является перспективным путем модернизации лекарственных соединений.

В предстоящем докладе будут обсуждены результаты использования спектроскопии ядерного эффекта Оверхаузера (NOESY) применительно к анализу конформационных предпочтений плохо растворимого в СК-CO₂ соединения – толфенамовой кислоты. В соответствии с разработанной методикой были установлены величины межъядерных расстояний в структуре молекулы, характеризующие конформационные изменения. Затем на основе модели двухпозиционного обмена, и

совместного использования результатов ЯМР спектроскопии и квантово-химических расчетов была определена преобладающая конформация молекулы толфенамовой кислоты в растворе СК-СО₂ с добавлением 2 мол.% ДМСО-д₆ [6].

ЯМР эксперименты проведены с использованием уникальной научной установки (<http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/>) Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН) (Россия).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 22-13-00257, 2022-2024).

- 1 *Hakuta Y., Hayashi H., Arai K.* Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2003. Vol. 7. No. 4-5. P. 341.
- 2 *Esfandiari N.* J. Supercrit. Fluids 2015. Vol. 100. P. 129.
- 3 *Hariyanto P., Myint A. A., Kim J. J.* J. Supercrit. Fluids 2021. Vol. 170. P. 105157.
- 4 *Gosselin P. M., Thibert R., Preda M., McMullen J. N.* Int. J. Pharm. 2003. Vol. 252. No. 1-2. P. 225.
- 5 *Oparin R. D., Vaksler Y. A., Krestyaninov M. A., Idrissi A., Shishkina S. V., Kiselev M. G.* J. Supercrit. Fluids 2019. Vol. 152. P. art. no. 104547.
- 6 *Belov K. V., Dyshin A. A., Krestyaninov M. A., Efimov S. V., Khodov I. A., Kiselev M. G.* J. Mol. Liq. 2022. Vol. 367. P. 120481.

ORY-18

NOESY IN DETERMINING THE CONFORMATIONAL PREFERENCES OF TOLFENAMIC ACID IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE MEDIUM

Belov K.V., Dyshin A.A., Krestyaninov M.A., Kiselev M.G., Khodov I.A.

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo,

Russia

kvb@isc-ras.ru

Many drugs have insufficient solubility, which limits their bioavailability and effectiveness. Solubility can be improved by using micronized forms with an increased area of "substance-solvent" interaction, which in turn ensures the achievement of the required concentration in a given area. To date, there are a large number of micronization methods, ranging from mechanical grinding to high-tech approaches based on supercritical fluid (SCF) technologies [1]. The use of SCF technologies involves a wide range of methods where a substance in a supercritical fluid state acts as a solvent [2] or an anti-solvent [3]. Supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) is most often used as a supercritical fluid in the micronization process. By varying the parameters of the system state (pressure and temperature), it is possible to obtain micron-sized particles, but an important accompanying task is to control the polymorphic shape, which can change along with the particle size. A change in the polymorphic form can also drastically affect the properties of the micronized substance [4]. For some compounds, it is possible to predict such changes even at the solution stage, in accordance with the prevailing conformation of the molecule [5]. Thus, joint control of the dominant conformation, polymorphic form, and dispersion of the obtained particles in the processes of micronization using SCF is a promising way to modernize medicinal compounds.

In the upcoming report, we will discuss the results of using nuclear Overhauser effect spectroscopy (NOESY) in relation to the analysis of conformational preferences of a compound poorly soluble in SC-CO₂, tolfenamic acid. In accordance with the developed methodology, the values of the internuclear distances in the structure of the molecule characterizing conformational changes were determined. Then, based on the model of two-position exchange, and the joint use of the results of NMR spectroscopy and quantum chemical calculations, the predominant conformation of the tolfenamic acid molecule in a solution of SC-CO₂ with the addition of 2 mol.% DMSO-d₆ was determined [6].

The NMR spectroscopy experiment was performed using the molecular fluid spectroscopy facility (<http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/>) of G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (ISC RAS) (Russia).

The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (RNF No. 22-13-00257, 2022-2024).

- 1 *Hakuta Y., Hayashi H., Arai K.* Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2003. Vol. 7. No. 4-5. P. 341.
- 2 *Esfandiari N.* J. Supercrit. Fluids 2015. Vol. 100. P. 129.
- 3 *Hariyanto P., Myint A. A., Kim J. J.* Supercrit. Fluids 2021. Vol. 170. P. 105157.
- 4 *Gosselin P. M., Thibert R., Preda M., McMullen J. N.* Int. J. Pharm. 2003. Vol. 252. No. 1-2. P. 225.
- 5 *Oparin R. D., Vaksler Y. A., Krestyaninov M. A., Idrissi A., Shishkina S. V., Kiselev M. G.* J. Supercrit. Fluids 2019. Vol. 152. P. art. no. 104547.
- 6 *Belov K. V., Dyshin A. A., Krestyaninov M. A., Efimov S. V., Khodov I. A., Kiselev M. G.* J. Mol. Liq. 2022. Vol. 367. P. 120481.

ДИНАМИКА МЕХАНИЧЕСКИХ ПОСТ-ЭФФЕКТОВ, ИНДУЦИРОВАННЫХ
УЛЬТРАКОРОТКИМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ
ФЛЮИДАХ

Ашарчук Н.М.*, Мареев Е.И.

Институт фотонных технологий, ФНИЦ «Кристаллография и Фотоника»

РАН, Москва, Троицк, Россия

**nikaasharchuk@yandex.ru*

Сверхкритические флюиды находят широкое применение в различных областях науки и техники и могут быть использованы для очистки, экстракции и микроионизации. Одним из наиболее используемых флюидов является диоксид углерода, который является не токсичным, дешевым и может быть использован при таких задачах как нанесение пленок при высоком давлении, синтез наночастиц с помощью лазерной абляции.

Острая фокусировка интенсивного ультракороткого лазерного импульса в объеме среды приводит к генерации плазмы. За счет высоких давлений (вплоть до ТПа) и температур (вплоть до 10^5K) достигаемых в лазерно-индуцированной плазме при передаче энергии от электронной к атомной подсистеме возникает ряд обратимых и необратимых пост-эффектов, включающих генерацию ударных волн, формирование кавитационных пузырей, а также фазовые переходы (жидкость=>пар=>сверхкритический флюид). Для исследования лазерно-индуцированных ударных волн и кавитационных пузырей на фемтосекундном - микросекундном масштабе используется метод время-разрешенной теневой фотографии, [1]. В данном методе используется два импульса: возбуждающий импульс (1053 нм, 270 фс, энергия до 2 мДж) и импульс зондирования (527 нм, 4 нс, энергия до 250 мкДж). Возбуждающий импульс остро фокусируется ($NA=0.45$) в реактор высокого давления, содержащий CO_2 , генерируя плазму, ударные волны, а также кавитационные пузыри. Рассеянный на диффузионной пластине зондирующий импульс собирается камерой с помощью микроскопического объектива. Задержка между импульсами варьируется с шагом 125 пс с помощью программно-аппаратного комплекса на основе ПЛИС. Теневые фотографии, полученные с ПЗС камеры, представлены на рис.1.

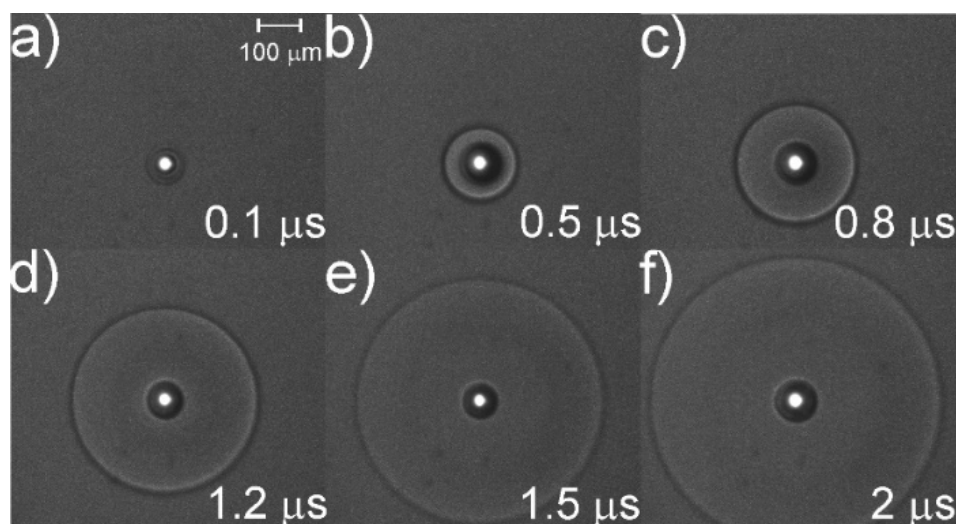


Рис.1. Теневые фотографии лазерно-индуцированных ударных волн и кавитационных пузырей в сверхкритическом CO_2 . Энергия лазерного импульса 400 мкДж. Давление и температура составляют $P = 75$ бар и $T = 40^\circ \text{C}$ соответственно. Задержка между силовым и зондирующим импульсами указана на рисунке.

В данной работе путем варьирования задержки мы изучили динамику образования и распространения лазерно-индуцированной ударной волны в широком диапазоне давлений и температур, достигаемых в реакторе высокого давления. Продемонстрировано, что давления находится в суб-Гпа диапазоне, причем в области Видома, давления минимальны. Также мы исследовали эволюцию лазерно-индуцированных кавитационных пузырей: в отличие от воды при уменьшении размера кавитационного пузыря отсутствует ярко выраженная стадия коллапса пузыря, вместо этого образуются кластеры размером от 1 до 100 мкм [2].

Литература:

- [1] E. Mareev, N. Minaev, E. Epifanov, I. Tsymbalov, A. Sviridov, and V. Gordienko, "Time-resolved optical probing of the non-equilibrium supercritical state in molecular media under ns laser-plasma impact," *Opt. Express*, vol. 29, no. 21, p. 33592, 2021, doi: 10.1364/oe.441690.
- [2] N. Asharchuk and E. Mareev, "Dynamics of Laser-Induced Shock Waves in Supercritical CO_2 ," *Fluids*, vol. 7, no. 11, p. 350, 2022, doi: 10.3390/fluids7110350.

ORY-19

DYNAMICS OF MECHANICAL POST-EFFECTS INDUCED BY ULTRASHORT LASER PULSES IN SUPERCRITICAL FLUIDS

*Asharchuk N. M.**, Mareev E.I.

Institute of Photon Technologies, Federal Research Center "Crystallography and Photonics"

RAS, Moscow, Troitsk, Russia

*[*nikaasharchuk@yandex.ru](mailto:nikaasharchuk@yandex.ru)*

Supercritical fluids are widely used in diverse areas of science and technology and can be used for purification, extraction and microionization. One of the most used fluids is carbon dioxide, which is non-toxic, cheap and can be applied for such tasks as film deposition under high pressure, synthesis of nanoparticles by laser ablation.

Tight focusing of an intense ultrashort laser pulse into the volume of the medium leads to plasma generation. Due to the high pressures (up to TPa) and temperatures (up to 10^5 K) achieved in laser-induced plasma during energy transfer from the electron to the atomic subsystem, a number of reversible and irreversible post-effects occur, such as the generation of shock waves, the formation of cavitation bubbles, and phase transitions (liquid=>steam=>supercritical fluid). For time-resolved diagnostics of laser-induced shock waves and cavitation bubbles on the femtosecond-microsecond scale the shadow photography [1] technique is used. In this method we use two pulses: pump (1053 nm, 270 fs, energy up to 2 mJ) and probe (527 nm, 4 ns, energy up to 250 mJ). The pump pulse is tightly focused (NA=0.45) into a high-pressure reactor containing CO₂, generating plasma, shock waves, and cavitation bubbles. The probe pulse scattered on the diffusion plate is collected by the camera using the microscopic objective. The delay between pump and probe pulses electronically varies with time step of 125 ps using software complex based on FPGA. Shadow photographs obtained from the CCD camera are shown in Fig.1

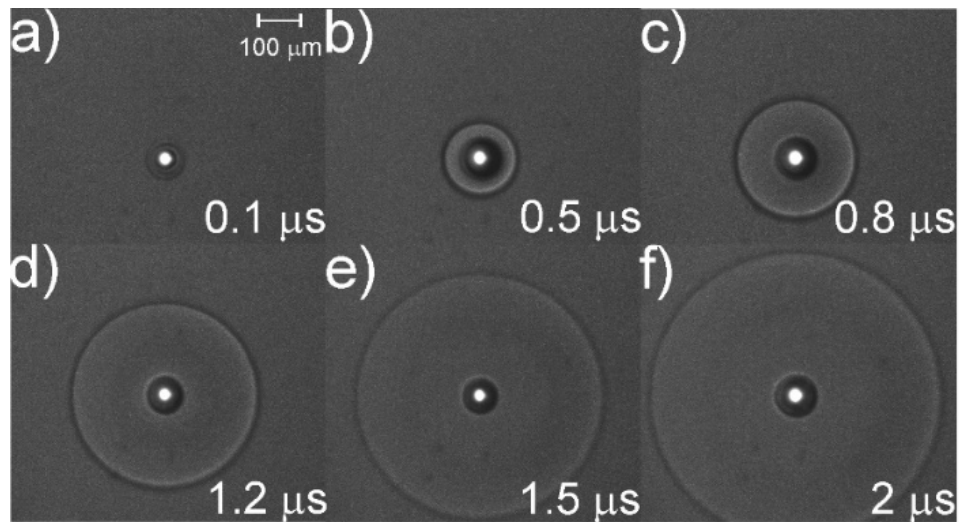


Fig.1. Shadow photographs of laser-induced shock waves and cavitation bubbles in supercritical CO₂. The energy of the laser pulse is 400 mJ. The pressure and temperature: $P=75$ bar and $T=40$ °C. Time delay between the pump and probe pulses is shown in the figure.

In present paper, we studied the dynamics of the formation and propagation of laser-induced shock wave in a wide range of pressures and temperatures reached in a high-pressure reactor by varying the time delay. It is demonstrated that the pressure is in the sub-GPa range, and the pressure is minimal in the Widom delta. We also investigated the evolution of laser-induced cavitation bubbles: unlike water, when the size of the cavitation bubble decreases, there is no pronounced stage of collapse of the bubble, instead clusters ranging in size from 1 to 100 microns are formed, [2].

References:

- [1] E. Mareev, N. Minaev, E. Epifanov, I. Tsymbalov, A. Sviridov, and V. Gordienko, “Time-resolved optical probing of the non-equilibrium supercritical state in molecular media under ns laser-plasma impact,” *Opt. Express*, vol. 29, no. 21, p. 33592, 2021, doi: 10.1364/oe.441690.
- [2] N. Asharchuk and E. Mareev, “Dynamics of Laser-Induced Shock Waves in Supercritical CO₂,” *Fluids*, vol. 7, no. 11, p. 350, 2022, doi: 10.3390/fluids7110350.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ БИОМАТРИКСОВ С ПОКРЫТИЕМ ИЗ
НАНОЧАСТИЦ ХИТОЗАНА, ПОЛУЧЕННЫХ И НАНЕСЁННЫХ В УГОЛЬНОЙ
КИСЛОТЕ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Перепелкин Е.И.^{1,2}, Чащин И.С.¹, Синолиц М.А.³, Бадун Г.А.³, Бакулева Н.П.⁴

¹ИИЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия

²РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

³МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴НМИЦ ССХ им. А.Н. Бакулева, Москва, Россия

perepelkinj@mail.ru

В настоящее время активно развивается тема создания биосовместимых нанопокровов, на основе полимерных композитов для медицинских приложений. В частности, такие покрытия могут найти широкое применение в кардиохирургической практике, их можно наносить на биологические импланты кровеносных сосудов и клапанов сердца для улучшения функциональных свойств протезов [1]. Например, перспективным направлением модификации биоимпланта является создание на нём покрытия на основе нанокompозитов хитозан/триполифосфат, допированных наночастицами серебра (ХТЗ/ТПП/Ag). Такие наноструктуры могут быть получены и нанесены на ксеноткань не только в классическом растворителе – уксусной кислоте, но и с помощью «зеленого» растворителя – угольной кислоты под высоким давлением (бифазная система вода/субкритический диоксид углерода) [2].

Исследование было направлено на разработку и оптимизацию методик получения и нанесения на биоматрикс нанокompозитов хитозана, с усиленными антимикробными свойствами в системе CO₂/H₂O под высоким давлением и исследование функциональных свойств модифицированной ксеноткани.

Были получены результаты, позволяющие рассматривать новый подход как весьма перспективный с точки зрения получения биопротезов с улучшенными характеристиками. Во-первых, была подобрана методика получения стабильных (дзета-потенциал ~35 мВ) наночастиц ХТЗ/ТПП/Ag размером ~50 нм. Во-вторых, с помощью метода радиоактивных индикаторов установлено, что нанесение наночастиц ХТЗ/ТПП/Ag на биопротез в угольной кислоте под давлением приводит к *четырёхкратному* увеличению количества адсорбированных наночастиц по сравнению с уксусной кислотой. В-третьих, были подобраны оптимальные условия нанесения покрытия на основе ХТЗ/ТПП/Ag из угольной кислоты на коллагеновую матрицу (давление CO₂=30 МПа и C_{ХТЗ}=0,7 %). В-четвёртых, такое покрытие существенно улучшает характеристики биоимпланта: в *4 раза* увеличился

предел прочности, *полностью* подавлена адгезия патогенных микроорганизмов, в 5 раз снижена кальцификация протеза.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-23-00559

Литература:

1. Bruun N.E., Habib G., Thuny F. Cardiac imaging in infectious endocarditis // Eur. Heart J. 2014. Vol. 35. P. 624–632.
2. Chaschin I.S., Badun G.A., Chernysheva M.G., Grigoriev T.E., Krasheninnikov S.V., Anuchina N.M., Bakuleva N.P. Structural and mechanical characteristics of collagen tissue coated with chitosan in a liquid CO₂/water system at different pressures // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. Vol. 94. 2019. P. 213–221.

ORY-20

STRUCTURE AND PROPERTIES OF BIOMATRIX COATED WITH CHITOSAN NANOPARTICLES PRODUCED AND APPLIED IN CARBONIC ACID UNDER HIGH PRESSURE

Perepelkin E.I.^{1,2}, Chaschin I.S.¹, Sinolits M.A.³, Badun G.A.³, Bakuleva N.P.⁴

¹*A.N. Nesmeyanov INEOS RAS, Moscow, Russia*

²*D.I. Mendeleev University of Chemical technology of Russia, Moscow, Russia*

³*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

⁴*A.N. Bakulev National Medical Research Center, Moscow, Russia*

perepelkinj@mail.ru

Biocompatible nanocoatings based on polymers composite for medical applications are currently being developed. Particularly, such coatings can be widely used in cardiac surgery as biological implants of blood vessels and heart valves to improve the functional properties of prostheses [1]. For instance, a promising area for bioimplant modification is the development of a coating based on the chitosan/tripoliphosphate nanocomposite with silver nanoparticles (Cht/TPP/Ag). Such nanostructures can be produced and applied to xenotissue not only in the classic solvent - acetic acid, but also in a «green» solvent - carbonic acid under high pressure (biphase system water/subcritical carbon dioxide) [2].

This study was focused on the development and optimization of methods for the production and application on biomatrix of chitosan nanocomposites with enhanced antimicrobial properties in CO₂/H₂O system under high pressure and the study of the functional properties of modified xenotissue.

Results were obtained to consider the new approach as very promising in terms of the modified bioprosthesis development. At first, a method of obtaining stable (zeta-potential ~35 mV) nanoparticles Cht/TPP/Ag measuring about 50 nm was selected. Secondly, it has been established by the radioactive indicator method that the application of Cht/TPP/Ag nanoparticles to a bioprosthesis in carbonic acid results in a *four times* increase in the amount of adsorbed nanoparticles compared to acetic acid. Thirdly, optimal conditions of coating of collagen matrix with Cht/TPP/Ag in carbonic acid were selected (CO₂ pressure 30 MPa and initial chitosan concentration 0.7 %). Fourthly, this coating significantly improves the characteristics of the bioimplant: *four times* ultimate tensile strength was increased, adhesion of pathogenic microorganisms was *completely* suppressed, bioprosthesis calcification reduced *five times*.

Acknowledgement. This work was supported by the Russian Science Foundation, grant 22-23-00559.

References:

1. Bruun N.E., Habib G., Thuny F. Cardiac imaging in infectious endocarditis // *Eur. Heart J.* 2014. Vol. 35. P. 624–632.
2. Chaschin I.S., Badun G.A., Chernysheva M.G., Grigoriev T.E., Krashennnikov S.V., Anuchina N.M., Bakuleva N.P. Structural and mechanical characteristics of collagen tissue coated with chitosan in a liquid CO₂/water system at different pressures // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* Vol. 94. 2019. P. 213–221.

ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ
ДЛЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИТОЗАНА,
РАСТВОРЁННОГО В УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЕ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ CO₂

К.С. Стамер^{1,2}, А.Ю. Николаев², М.О. Галлямов^{1,2}, М.А. Пигалева^{1,2}

1 - Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, 119991, Москва, Россия

2 - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия, Ул. Вавилова, д. 28, 119021, Москва, Россия

Email: stamer.ks18@physics.msu.ru

Как известно, в биомедицинской области для задач ортопедической хирургии в качестве заменителей повреждённой костной ткани используются имплантаты на основе различных металлов и их сплавов. Однако ключевыми проблемами, относящимися к их использованию, являются постепенная деградация материала в следствие постоянного контакта с различными биологическими жидкостями [1] и риск развития инфекций, связанных с установкой имплантатов [2]. Модификация их поверхности с целью улучшения механических, трибологических, а также антимикробных свойств может стать решением вышеуказанных проблем.

В качестве материала для покрытий всё чаще рассматривают биополимеры, например, хитозан. Он обладает такими свойствами, как биоразлагаемость, нетоксичность, антибактериальная активность и плёнообразующая способность [3]. Хитозан схож по строению с гликозаминогликанами — основным компонентом внеклеточного матрикса кости, что способствует лучшему сцеплению протеза с костной тканью [4]. Среди всех физических методов электрофорез, представляющий собой процесс движения к электроду заряженных макромолекул под действием электрического поля, позволяет получать наиболее прочные покрытия [1]. Нанесение хитозана указанным способом возможно благодаря его катионной природе. Однако использование биополимера осложняется нерастворимостью хитозана в воде. На практике для его растворения обычно используют уксусную кислоту, остатки которой в готовом изделии могут привести к аллергической реакции организма [5].

В данной работе для растворения хитозана использовался такой перспективный и экологичный растворитель, как двухфазная система H₂O/CO₂ – вода, насыщенная CO₂ под высоким давлением – кислая среда с возможностью понижения pH до 3 [6]. Способность

разделения данной системы на воду и углекислый газ при сбросе давления делает её актуальной для задач биомедицинской области.

В данной работе подобраны оптимальные параметры для нанесения однородных покрытий методом электрофореза. При помощи измерения кислотности среды и вискозиметрии проведена оценка коэффициента мобильности макромолекул, непосредственно влияющего на эффективность нанесения покрытия. С помощью ИК-спектроскопии показано отсутствие деградации хитозана в процессе его нанесения на металл. Краевой угол смачивания полученных покрытий лежит в диапазоне, оптимальном для пролиферации костных клеток – 35-85°C [7]. Также изучена кинетика деградации покрытий в фосфатном буфере при 37°C. Установлено, что защитное покрытие истончается, но при этом сохраняется в течение, как минимум, месяца. Оценка коррозионной устойчивости материалов показала, что титан, покрытый хитозаном, обладает большей устойчивостью, чем чистый металл.

Потенциально получение покрытий на основе хитозана с использованием предлагаемого нами растворителя может уменьшить риск развития аллергической реакции организма и избавляет от необходимости очистки готовых изделий от следов растворителя. Более того, ранее было установлено, что хитозан в растворах угольной кислоты под высоким давлением формирует наноструктуры [8], то есть агрегирует намного меньше, чем в традиционных растворах кислот, что обеспечивает большую мобильность макромолекул в процессе электрофореза и способствует как увеличению эффективности нанесения покрытия, так и его большей однородности. Полученные в работе результаты могут быть в дальнейшем использованы для изучения закономерностей релиза лекарственных средств из покрытий, а также для исследования возможностей разработки пролонгированной защиты имплантатов посредством создания композитных покрытий на основе хитозана или покрытий, состоящих из нескольких слоёв с различными скоростями деградации.

Работа была выполнена при поддержке фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС», грант № 22-2-9-12-1.

ORY-21

FORMATION PRINCIPLES AND PROPERTIES OF METAL IMPLANT COATINGS USING CHITOSAN DISSOLVED IN CARBONIC ACID UNDER HIGH CO₂ PRESSURE

K.S. Stamer^{1,2}, A.Y. Nikolaev², M.O. Gallyamov^{1,2}, M.A. Pigaleva^{1,2}

1 Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory 1-2 119991 Moscow, Russia

2 A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Vavilova 28, 119334 Moscow, Russia

In the biomedical field, implants based on various metals and their alloys are known to be used as substitutes for damaged bone tissue in orthopaedic surgery. However, the main problems associated with their use are the gradual degradation due to constant contact with various biological fluids [1] and the risk of implant-associated infections [2]. The solution to these problems is to modify the surface of metal implants to improve their mechanical, tribological and antimicrobial properties.

Biopolymers such as chitosan are increasingly being considered as coating materials. Chitosan has important properties such as biodegradability, non-toxicity, antibacterial activity and film-forming ability [3]. The basis of the polysaccharide structure of chitosan is similar to glycosaminoglycan, the main component of the extracellular bone matrix, which contributes to better adhesion of the prosthesis to the bone tissue [4]. Of all the physical methods for producing coatings, electrophoretic deposition, which is a colloidal process in which charged polymer macromolecules move towards an electrode under the influence of an electrical field, allows obtaining one of the most durable coatings [1]. Such a method is possible for chitosan due to its cationic nature.

However, using chitosan is complicated by its insolubility in water. In practice, acetic acid is usually used to dissolve chitosan, the traces of which in the finished product can cause an allergic reaction in the body [5].

In this work, we propose such a promising and environmentally friendly solvent to dissolve chitosan as the two-phase system H₂O/CO₂ - water saturated with CO₂ under high pressure. The system is an acidic medium with the possibility of lowering the pH to about 3 [6]. The possibility of separating this medium into water and carbon dioxide when the pressure is released, and the absence of the need for additional purification of the material from traces of solvent, make this medium relevant for the biomedical field.

In this work, the optimal parameters to allow the deposition of uniform coatings were selected. Acidity measurements of the medium and viscometry were used to estimate the

mobility coefficient of the macromolecules in the chosen system, which directly affects the efficiency of the coating deposition. FTIR spectroscopy showed that there was no degradation of the chitosan during its electrophoretic deposition on the metal. It was shown that the water contact angle of the coatings obtained fit within the range optimal for the bone cells proliferation - 35-85° [7]. The degradation kinetics of the coatings in phosphate buffer at 37°C was studied. It was shown that the protective layer becomes thinner with time, but it remains on metal for at least one month. Chitosan was found to have a clear beneficial effect on implant resistance when the polarization curves of the materials were analyzed.

Potentially, obtaining coatings based on chitosan using the solvent we propose can reduce the risk of developing an allergic reaction of the body and eliminate the need to clean the finished products from traces of the solvent. Moreover, it has been previously established that chitosan in high-pressure carbonic acid solutions forms nanostructures [8], i.e. it aggregates much less than in traditional acid solutions, that ensures greater mobility of macromolecules during electrophoresis and contributes both to an increase in the efficiency of coating deposition and to its greater homogeneity. The results obtained in this work can be further used to study the patterns of drug loading and release, as well as the possibilities of developing prolonged protection of implants through the creation of composite coatings based on chitosan or coatings consisting of several layers with different degradation rates.

This research was funded by Theoretical Physics and Mathematics Advancement Foundation “BASIS”, grant number 22-2-9-12-1.

1 Cometa S, Bonifacio MA, Mattioli-Belmonte M, Sabbatini L, De Giglio E. Electrochemical Strategies for Titanium Implant Polymeric Coatings: The Why and How. *Coatings*. 2019; 9(4):268.

2 Campoccia, D.; Montanaro, L.; Arciola, C. R. A Review of the Clinical Implications of Anti-infective Biomaterials and Infection resistant Surfaces. *Biomaterials* 2013, 34, 8018–8029.

3 Avcu, E., Baştan, F.E., Abdullah, H.Z., Ur Rehman, M.A., Yıldırım Avcu, Y., Boccaccini, A.R., Electrophoretic Deposition of Chitosan-based Composite Coatings for Biomedical Applications: A Review, *Progress in Materials Science* (2019).

4 M. Peter, N.S. Binulal, S.V. Nair, N. Selvamurugan, H. Tamura, R. Jayakumar, Novel biodegradable chitosan-gelatin/nano-bioactive glass ceramic composite scaffolds for alveolar bone tissue engineering, *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 353–361.

5 Wuethrich, B. Allergic and intolerance reactions to wine. *Allergology* 2011, 34, 427–436.

- 6 Pigaleva, M.A.; Elmanovich, I.V.; Kononevich, Y.N.; Gallyamov, M.O.; Muzafarov, A.M. A biphasic H₂O/CO₂ system as a versatile reaction medium for organic synthesis. *RSC Adv.* 2015, 5, 103573–103608.
- 7 Lang N.P., Salvi G.Eю, Huynh-Ba G., Ivanovski S., Donos N., Bosshardt DD. Early osseointegration to hydrophilic and hydrophobic implant surfaces in humans. *Clin. Oral Impl. Res.* 22, 2011; 349–356.
- 8 Pigaleva, M.A.; Portnov, I.V.; Rudov, A.A.; Blagodatskikh, I.V.; Grigoriev, T.E.; Gallyamov, M.O.; Potemkin, I.I. Stabilization of Chitosan Aggregates at the Nanoscale in Solutions in Carbonic Acid. *Macromolecules* 2014, 47, 5749–5758.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПУТЕМ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОГО
ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Федотова О.В., Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В., Лебедев А.Е.

РХТУ им. Д.И. Менделеева

fedotova.olga.basic@gmail.com

Благодаря своим уникальным свойствам, целлюлоза находит применение во многих отраслях промышленности. Аэрогели на основе целлюлозы представляют особый интерес благодаря высокой удельной площади поверхности и большому объему пор в сочетании с биоразлагаемостью и биосовместимостью.

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. Получить гель целлюлозы можно несколькими способами: путем химической сшивки, путем изменения рН среды, криотропным или термическим гелеобразованием. Одним из многообещающих способов гелеобразования растворов биополимеров является гелеобразование, вызванное введением CO₂ под давлением [1, 2]. Данный способ обеспечивает ускоренное получение однородных и стабильных высокопористых гелей.

В данной работе исследуется процесс получения аэрогелей на основе целлюлозы с использованием гелеобразования под давлением. Методика получения включает в себя гомогенизацию микрокристаллической целлюлозы в водно-щелочном растворе. Полученную суспензию целлюлозы помещают в аппарат высокого давления. Для осуществления процесса гелеобразования набирают давление до 50 бар при температуре 25°C. Главным образом формирование геля происходит за счет растворения CO₂ в воде при повышенном давлении. Образуется слабая угольная кислота, которая реагирует с гидроксидом натрия нейтрализуя раствор. Это способствует формированию водородных связей между молекулами целлюлозы, вследствие чего образуется гель. Для подготовки образцов к проведению сверхкритической сушки проводится последовательная ступенчатая замена растворителя на изопропиловый спирт (ИПС). Сверхкритическая сушка проводилась в среде сверхкритического диоксида углерода при температуре 40°C и давлении 120 бар, в течение 6 ч.

В таблице 1 представлены характеристики, полученных аэрогелей, где P – пористость, %; S_a – удельная площадь поверхности, м²/г; V_{meso} – объем мезопор, см³/г.

Таблица 1 – характеристики аэрогелей на основе целлюлозы

w_{cell} , масс.%	P , %	S_a , м ² /г	V_{meso} , см ³ /г
2	-	355	3,96
4	94	345	2,42
6	91	238	0,86

Аэрогели на основе целлюлозы, полученные с использованием гелеобразования под давлением, имеют достаточно высокую пористость и удельную площадь поверхности.

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева "Приоритет-2030".

Литература:

1. Preibisch I. et al. In Situ Measurement Methods for the CO₂-Induced Gelation of Biopolymer Systems //Gels. 2020. Vol. 6, №. 3. P. 28.
2. Floren M. L. et al. Carbon dioxide induced silk protein gelation for biomedical applications //Biomacromolecules. 2012. Vol. 13, №. 7. P. 2060-2072.

INVESTIGATION OF THE PROCESS OF OBTAINING AIRGELS BASED ON CELLULOSE BY GEL FORMATION IN SUBCRITICAL CARBON DIOXIDE

Fedotova O.V., Tsygankov P.Y., Menshutina N.V., Lebedev A.E.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

fedotova.olga.basic@gmail.com

Due to its unique properties, cellulose is used in many industries. Cellulose-based aerogels are of particular interest due to their high specific surface area and large pore volume, combined with biodegradability and biocompatibility.

The general scheme for obtaining cellulose-based aerogels includes the following steps: biopolymer dissolution, gelation, solvent replacement (gel aging), and supercritical drying. The gelation step has a significant impact on the structure of the final material. Cellulose gel can be obtained in several ways: by chemical crosslinking, by changing the pH of the medium, by cryotropic or thermal gelation. One of the promising methods for gelation of biopolymer solutions is gelation induced by the introduction of CO₂ under pressure [1, 2]. This method provides accelerated production of homogeneous and stable highly porous gels.

In this paper, we study the process of obtaining cellulose-based aerogels using pressure gelation. The method of obtaining includes the homogenization of microcrystalline cellulose in an aqueous alkaline solution. The resulting cellulose suspension is placed in a high pressure apparatus. To carry out the gelation process, a pressure of up to 50 bar is gained at a temperature of 25°C. Gel formation is mainly due to the dissolution of CO₂ in water at elevated pressure. A weak carbonic acid is formed, which reacts with sodium hydroxide to neutralize the solution. This promotes the formation of hydrogen bonds between cellulose molecules, resulting in the formation of a gel. To prepare the samples for supercritical drying, the solvent is gradually replaced by isopropyl alcohol. Supercritical drying was carried out in supercritical carbon dioxide at a temperature of 40°C and a pressure of 120 bar for 6 hours.

Table 1 presents the characteristics of the obtained aerogels, where P is the porosity, %; S_a is the specific surface area, m²/g; V_{meso} is the volume of mesopores, cm³/g.

Table 1 - characteristics of cellulose-based aerogels

<i>w_{cell}, wt.%</i>	<i>P, %</i>	<i>S_a, m²/g</i>	<i>V_{meso}, cm³/g</i>
2	-	355	3,96
4	94	345	2,42
6	91	238	0,86

Cellulose-based aerogels obtained using pressure gelation have a fairly high porosity and specific surface area.

The work was carried out within the framework of the development program of the Mendeleev University of Chemical Technology of Russia "Priority-2030".

References:

1. Preibisch I. et al. In Situ Measurement Methods for the CO₂-Induced Gelation of Biopolymer Systems //Gels. 2020. Vol. 6, №. 3. P. 28.
2. Floren M. L. et al. Carbon dioxide induced silk protein gelation for biomedical applications //Biomacromolecules. 2012. Vol. 13, №. 7. P. 2060-2072.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛИДОКАИНА ИЗ ГЕМОСТАТИЧЕСКОЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНОВОГО АЭРОГЕЛЯ

М.С.Мочалова, Д.С.Комарова, Д.Д.Ловская

*РХТУ имени Д.И.Менделеева, г.Москва**mochalovamarie@yandex.ru*

Использование хитозана в качестве сырья для аэрогеля позволяет получать уникальную по своим свойствам структуру, совмещающую в себе свойства как аэрогеля, так и биополимера. На основе хитозана могут быть получены аэрогели характеризующиеся: большим объемом пор (значение может достигать $3 \text{ см}^3/\text{г}$), низкой плотностью (от 0.035 до $0.1 \text{ г}/\text{см}^3$), высокой пористостью (до 99%), высокой удельной поверхностью (до $350 \text{ м}^2/\text{г}$) и сорбционной емкостью по воде (до 15 г воды на грамм биополимера), обладающие такими свойствами как: антибактериальная активность, антиоксидантная активность, отсутствие токсичности, биосовместимость, биоразлагаемость, гемостатическая и регенеративная активность [1,2].

На данный момент уже были проведены исследования на свиньях, оценивающие эффективность использования гемостатического средства из аэрогеля на основе хитозана при массивных кровотечениях, в ходе исследования выживаемость животных составила 100%, что говорит о перспективности описываемого применения [2]. Внедрение в структуру частиц аэрогеля на основе хитозана лидокаина является особенно актуальным из-за болевого синдрома, который сопряжен с повреждениями тканей и остановкой кровотечения. В ходе работы были получены частицы аэрогеля на основе хитозана и осуществлено внедрение лидокаина двумя методами: сверхкритическая адсорбция (СКА), на стадии замены растворителя (МЗР) по методике описанной в следующей статье [3]. Были сняты кривые высвобождения лидокаина из фармацевтических композиций, полученных при использовании СКА и МЗР, образцы брались с близкой массовой загрузкой (Рис. 1).

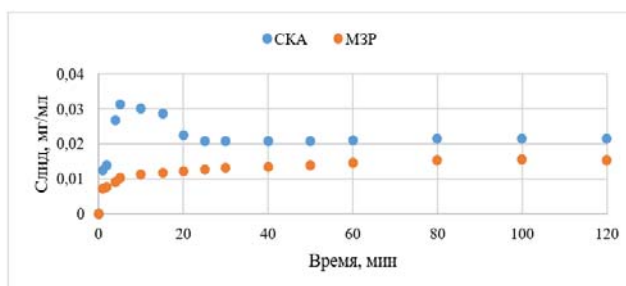


Рисунок 1. Кривые высвобождения лидокаина из частиц СКА и МЗР

В данной работе для снятия кривых использовался тестер растворения SOTAX AT 7smart, метод – «лопастная мешалка», в качестве среды использовалась вода. Анализируя полученные результаты можно сделать вывод о пролонгированном высвобождении и высокой скорости высвобождения лидокаина из частиц в первые пять минут после начала эксперимента. Для обоих образцов наблюдалось высвобождение уже в 1 мин экспериментального исследования. Данный факт объясняется присутствием аморфной формы лидокаина в частицах аэрогеля [3]. Через 5 минут для образца СКА наблюдалось высвобождение 70% внедренного вещества, для образца МЗР данный показатель составил 66%. Для образца СКА также наблюдается пик высвобождения на промежутке 1-20 мин, который обуславливается особенностями метода внедрения анестетика в поры аэрогеля и на поверхность частиц. При получении образца МЗР в ходе сверхкритической сушки часть лидокаина уносится с поверхности частиц, поэтому наблюдается пролонгированное высвобождение лидокаина из пор аэрогеля. Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева, прикладной научно-исследовательский проект молодых штатных работников РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» № ВИГ-2022-007.

ИСПОЛЬЗУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Мочалова М. С., Ловская Д. Д., Меньшутина Н. В. Исследование процесса получения частиц аэрогеля на основе хитозана для применения их в качестве кровоостанавливающих средств //Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – №. 8 (231). – С. 95 – 97.
2. Lovskaya D. et al. Chitosan-based aerogel particles as highly effective local hemostatic agents. production process and in vivo evaluations //Polymers. – 2020. – Т. 12. – №. 9. – С. 2055.
3. Мочалова М.С., Комарова Д.С., Ловская Д.Д. Получение фармацевтической композиции хитозановый аэрогель-лидокаин для использования в качестве функциональных гемостатических средств // Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: Материалы докладов XIII Всероссийской школы-конференции молодых учёных (27 июня – 30 июня 2022 года) – Архангельск, 2022. САФУ.– С. 74-78.

ORY-23

RESEARCH OF LIDOCAINE RELEASE FROM A HEMOSTATIC PHARMACEUTICAL COMPOSITION BASED ON CHITOSAN AEROGEL

M.S. Mochalova, D.S.Komarova, D.D.Lovskaya

MUCTR, Moscow

mochalovamarie@yandex.ru

The use of chitosan as a raw material for aerogel makes it possible to obtain a structure with unique properties, combining the properties of both aerogel and biopolymer. Based on chitosan, aerogels can be obtained characterized by: large pore volume (the value can reach 3 cm³/g), low density (from 0.035 to 0.1 g/cm³), high porosity (up to 99%), high specific surface area (up to 350 m²/g) and sorption capacity for water (up to 15 g of water per gram of biopolymer), having such properties as: antibacterial activity, antioxidant activity, lack of toxicity, biocompatibility, biodegradability, hemostatic and regenerative activity [1,2].

At the moment, studies have already been conducted on pigs evaluating the effectiveness of using a hemostatic agent from chitosan-based aerogel for massive bleeding, during the study the survival rate of animals was 100%, which indicates the prospects of the described application [2]. The introduction of lidocaine into the structure of chitosan-based aerogel particles is especially relevant because of the pain syndrome, which is associated with tissue damage and bleeding arrest. In this work, chitosan-based aerogel particles were obtained and lidocaine was introduced by two methods: supercritical adsorption (SCA), at the solvent replacement stage (SRS) according to the procedure described in the following article [3]. Lidocaine release curves were taken from pharmaceutical compositions obtained using SCA and SRS, samples were taken with close mass loading (Fig. 1).

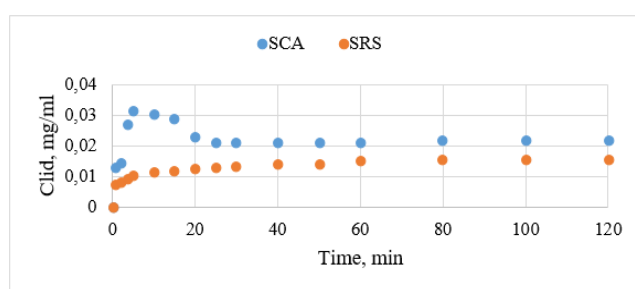


Figure 1. Curves of lidocaine release from SCA and SRS particles

In this work, the SOTAX AT 7smart dissolution tester was used to remove the curves, the method was a USP 2, water was used as a medium. Analyzing the results obtained, it can be concluded that the prolonged release and high rate of release of lidocaine from particles in the first five minutes after the start of the experiment. For both samples, lidocaine release was

observed already in the first minute of the experimental work. This fact is explained by the presence of an amorphous form of lidocaine in aerogel particles [3]. After 5 minutes, the release of 70% of the embedded API was observed for the SCA sample, for the SRS sample this indicator was 66%. For the SCA sample, there is also a peak of release at the interval of 1-20 minutes, which is caused by the peculiarities of the method of introducing the anesthetic into the pores of the aerogel and onto the surface of the particles. Upon receipt of a sample of SRS during supercritical drying, part of lidocaine is carried away from the surface of the particles, therefore, a prolonged release of lidocaine from the pores of the aerogel is observed. The work was carried out with the financial support of MUCTR, an applied research project of young full-time employees of MUCTR within the framework of the strategic academic leadership program "Priority-2030" № VIG-2022-007.

REFERENCES

1. Мочалова М. С., Ловская Д. Д., Меньшутина Н. В. Исследование процесса получения частиц аэрогеля на основе хитозана для применения их в качестве кровоостанавливающих средств //Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – №. 8 (231). – С. 95 – 97.
2. Lovskaya D. et al. Chitosan-based aerogel particles as highly effective local hemostatic agents. production process and in vivo evaluations //Polymers. – 2020. – Т. 12. – №. 9. – С. 2055.
3. Мочалова М.С., Комарова Д.С., Ловская Д.Д. Получение фармацевтической композиции хитозановый аэрогель-лидокаин для использования в качестве функциональных гемостатических средств // Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: Материалы докладов XIII Всероссийской школы-конференции молодых учёных (27 июня – 30 июня 2022 года) – Архангельск, 2022. САФУ.– С. 74-78.

МНОГОКРАТНАЯ ОБРАБОТКА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ
БЫСТРОГО РАСШИРЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЙ

Рубцов Я.П.^{1,2}, Я.И. Зуев¹, А.М. Воробей¹, О.О. Паренаго^{1,3}

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

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

³ *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

rubtsov.yasha@mail.ru

На сегодняшний день химия наноразмерных материалов является одной из наиболее динамично развивающихся областей науки. Использование нанобъектов позволяет получать материалы, в которых совмещены совершенно различные характеристики. В частности, перспективным представляется применение композитов полимеров с углеродными нанотрубками (УНТ). Уникальные свойства таких композитных материалов открывают большие возможности для широкого круга применений. Так, например, благодаря линейной зависимости электрического сопротивления от обратимых механических деформаций, композиты полимеров с УНТ могут использоваться в качестве датчиков деформации. Кроме того, существует много примеров их успешного использования для регистрации низких концентраций летучих органических веществ.

Однако для того, чтобы полноценно использовать потенциал УНТ для большинства сфер применения, необходимо получить их однородную устойчивую дисперсию. К сожалению, УНТ, как и другие нанобъекты, склонны к агрегации. Они плохо диспергируются, образуя агломераты, а стабильность суспензий УНТ во времени обычно низкая, что приводит к существенному ухудшению механических свойств конечного материала из-за появления большого количества дефектов, связанных с неравномерностью распределения нанотрубок в объеме материала.

Для решения задачи эффективного диспергирования УНТ наиболее распространенными методами являются ультразвуковая обработка, а также использование поверхностно-активных веществ (ПАВ). Первый метод обладает существенными недостатками, поскольку обработка ультразвуковым зондом высокой мощности может приводить к созданию многочисленных дефектов. Несмотря на кажущуюся универсальность, использование ПАВ для диспергирования УНТ в случае достаточно широкого круга применений, в основном связанных с их электрическими свойствами,

также крайне нежелательно. Так, избыточное покрытие УНТ ПАВ может приводить к существенному увеличению значения перколяционного порога материалов, которые были получены с их использованием. Задача поиска альтернативных методов диспергирования УНТ является в настоящее время крайне актуальной. Так как традиционные методы не позволяют преодолеть агломерацию и обеспечить равномерное распределение УНТ по объему материала, то в данной работе был использован альтернативный и более «щадящий» метод обработки УНТ, а именно метод RESS (Rapid Expansion of Supercritical Suspensions - быстрое расширение сверхкритических суспензий).

Была установлена зависимость степени деагломерации УНТ от кратности их обработки методом RESS в различных условиях. Показано, что время обработки не влияет на степень деагломерации УНТ после RESS. Впервые показано, что двукратная обработка методом RESS позволяет увеличивать степень деагломерации УНТ более эффективно по сравнению с однократной. Трёхкратная обработка при использовании азота не приводит к увеличению степени диспергирования по сравнению с двукратной. Для CO₂ она может даже уменьшать эффективность диспергирования. В случае азота изменение температуры и давления не приводит к изменению степени диспергирования УНТ. Для CO₂ - снижение плотности флюида обеспечивает большую эффективность обработки УНТ. На фотографиях сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показаны УНТ до обработки (рис. 1а) и после трехкратной обработки (рис. 1б) методом RESS с использованием азота.

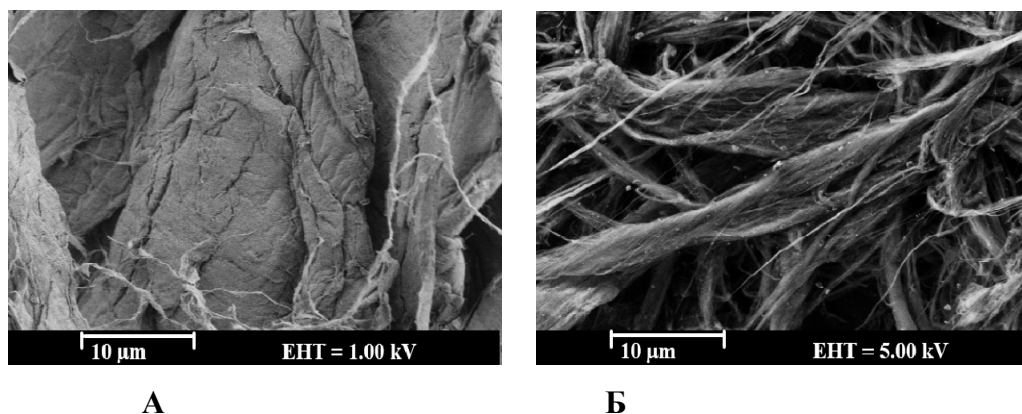


Рис.1. СЭМ исходных УНТ OCSiAl (А) и диспергированных УНТ OCSiAl после трехкратной обработки (Б) методом RESS с использованием азота.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. Исследования образцов методом сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ORY-24

MULTIPLE PROCESSING OF CARBON NANOTUBES BY THE METHOD OF RAPID EXPANSION OF SUPERCRITICAL SUSPENSIONS

Rubtsov Y.P.^{1,2}, Zuev Ya.I.¹, Vorobei A.M.¹, Parenago O.O.^{1,3}

¹ *Laboratory of Supercritical Fluid Technologies, IGIC RAS, Moscow, Russia*

² *Moscow State University M.V. Lomonosov, Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, Moscow, Russia*

³ *Moscow State University M.V. Lomonosov, Faculty of Chemistry, Moscow, Russia*

rubtsov.yasha@mail.ru

To date, the chemistry of nanosized materials is one of the most dynamically developing areas of science. The use of nanoobjects makes it possible to obtain materials that combine completely different characteristics. In particular, the use of polymer composites with carbon nanotubes CNTs seems promising. The unique properties of such composite materials open up great opportunities for a wide range of applications. For example, due to the linear dependence of electrical resistance on reversible mechanical deformations, polymer composites with CNTs can be using as strain sensors. In addition, there are many examples of their successful use for recording low concentrations of volatile organic substances.

However, in order to fully utilizing the potential of CNTs for most applications, it is necessary to obtain their uniform, stable dispersion. Unfortunately, CNTs, like other nanoobjects, are prone to aggregation. They are poorly dispersing, forming agglomerates, and the stability of CNT suspensions over time is usually low, which leads to a significant deterioration in the mechanical properties of the final material due to the appearance of a large number of defects associated with the uneven distribution of nanotubes in the bulk of the material.

To solve the problem of effective dispersion of CNTs, the most common methods are ultrasonic treatment, as well as the use of surface-active substances (surfactants). The first method has significant drawbacks, since high-power ultrasonic treatment can lead to the creation of numerous defects. Despite the apparent universality, the use of surfactants for dispersing CNTs in the case of a fairly wide range of applications, mainly related to their electrical properties, is also highly undesirable. For example, excessive coating of CNTs with surfactants can lead to a significant increase in the percolation threshold of materials that were obtain using them. The task of searching for alternative methods for dispersing CNTs is currently extremely urgent. Since traditional methods do not allow overcoming agglomeration and ensuring a uniform distribution of CNTs over the volume of the material, in this work an alternative and

more “sparing” CNT processing method was used, namely the RESS method (Rapid Expansion of Supercritical Suspensions).

The dependence of the degree of CNT deagglomeration on the frequency of their treatment by the RESS method under various conditions was established. It is shown that the processing time does not affect the degree of CNTs deagglomeration after RESS. It has been shown for the first time that double treatment by the RESS method makes it possible to increase the degree of CNT deagglomeration more efficiently than a single treatment. Three times treatment in the case of nitrogen does not lead to an increase in the degree of dispersion compared to two times. For CO₂, it can even reduce the dispersion efficiency. For nitrogen, a change in temperature and pressure does not lead to a change in the degree of CNTs dispersion. For CO₂, a decrease in fluid density provides a greater efficiency of CNTs processing. Scanning electron microscopy (SEM) photographs show CNTs before treatment (Fig. 1a) and after triple treatment (Fig. 1b) with the RESS method using nitrogen.

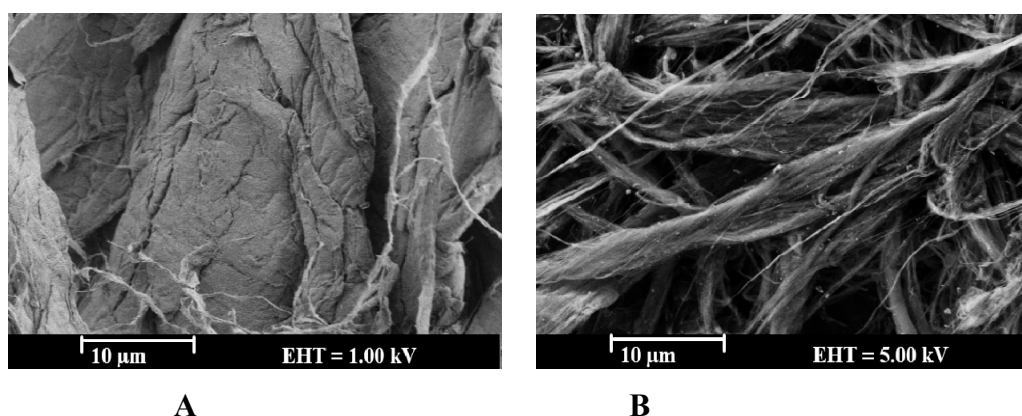


Fig.1. SEM of original OCSiAl CNTs (A) and dispersed OCSiAl CNTs after triple treatment (B) by the RESS method using nitrogen.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of state assignment of the Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences. The scanning electron microscopy and X-ray diffraction measurements were performed using shared experimental facilities supported by IGIC RAS state assignment.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ ДИСПЕРСНЫХ ФАЗ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ
ВОДЕ

Хабарова Д.С., Тупикова Е.Н., Платонов И.А.

Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева

E-mail: daria.s.khabarova@gmail.com

Разработка новых эффективных способов получения неорганических дисперсных фаз с уникальными свойствами является актуальной задачей. В субкритических условиях из солей цветных металлов – например, кобальта, никеля, железа, меди – в водных и неводных средах образуются оксиды, обладающие высокими каталитическими свойствами. Из водных растворов комплексных соединений платиновые металлы при повышенной температуре и давлении восстанавливаются до металлического состояния. Представляют интерес исследования по совместному получению дисперсных фаз, состоящих из платиновых и цветных металлов, в субкритической воде.

В докладе представлены результаты исследований процессов, протекающих в водных растворах комплексных соединений платины и одного из цветных металлов (кобальт, никель, хром) в субкритической воде.

В работе использовали двойные комплексные соединения, сочетающие на атомарном уровне благородный и цветной металл, а также различные комбинации их аммиакатов.

Методика эксперимента заключалась в следующем: во фторопластовый вкладыш заливали раствор соединений-предшественников и 0,01М КОН до pH 8-9. Раствор деаэрировали, герметизировали и нагревали при 190°C в течение 150 мин с постоянным перемешиванием. Давление внутри герметично закрытого автоклава создавалось за счет водяных паров при заданной температуре и составляло порядка 12,5 атм.

Были определены условия полного превращения исходных соединений в дисперсные порошки размером несколько мкм, которые по данным сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского анализа представляют каркасные частицы оксидных фаз цветных металлов, включающие агломераты частиц металлической платины размером несколько сотен нм.

Дисперсные фазы могут быть осаждены на различные подложки и демонстрируют каталитические свойства в реакциях окисления углеводородов.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЛИГНИНА И ХИТОЗАНА С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ

Нгуен Ван Зуи, Цыганков П. Ю, Меньшутина Н.В.

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

e-mail: nguyenvanduylqd@gmail.com

Лигнин обладает уникальными антиоксидантными и анти-ультрафиолетовыми свойствами, а также хорошей антимикробной активностью. Таким образом, лигнин перспективен для разработки новых биоматериалов для медицины, фармацевтики и косметологии [1]. Гибридные аэрогели наиболее перспективны, т.к. могут сочетать свойства различных исходных соединений и при этом обладать принципиально новыми свойствами. Одним из возможных примеров исходных соединений для получения гибридных аэрогелей может быть хитозан и материалы на его основе. Хитозан представляет собой нетоксичный, биоразлагаемый и биосовместимый катионный полисахарид [2]. Хитозан широко изучался для использования в биосенсорах, тканевой инженерии, очистке воды и т. д. благодаря его хорошей биосовместимости, биоразлагаемости и наличию функциональных групп. Смешивание с лигнином позволит сохранить основные свойства обоих компонентов и придать новые характеристики, требуемые при разработке медицинских изделий.

В этом исследовании лигнин, был извлечен из кокосовой койры с использованием метода жидкостной экстракции смесями различных растворителей, включая толуол, 1,4-диоксан, этанол и воду. Лигнин, выделенный из кокосовой койры, использовался для изготовления гибридных аэрогелей с использованием сверхкритической сушки. При получении гибридных аэрогелей лигнин образует водородные связи с хитозаном. Полученные гибридные аэрогели на основе хитозана и лигнина имеют развитую мезопористую структуру, что перспективно для разработки эффективных систем доставки лекарственных средств, носителей катализаторов, сорбентов и сенсоров.

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева "Приоритет-2030".

1. Gil-Chávez J., Gurikov P., Hu X., Meyer R., Reynolds W., Smirnova I. Application of novel and technical lignins in food and pharmaceutical industries: structure-function relationship and current challenges// Biomass Conversion and Biorefinery. 2019. V. 11. N 6. P. 2387 - 2403.

2. Lovskaya D., Menshutina N., Mochalova M., Nosov A., Grebenyuk A. Chitosan-Based Aerogel Particles as Highly Effective Local Hemostatic Agents. Production Process and In Vivo Evaluations. Polymers (Basel). 2020. V. 12. N 9. P. 2055-2067.

ORY-26

PRODUCTION OF HYBRID AEROGELS BASED ON LIGNIN AND CHITOSAN USING SUPERCRITICAL DRYING

Nguyen Van Duy, P. Tsygankov, N. Menshutina

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

e-mail: nguyenvanduylqd@gmail.com

Lignin has unique antioxidant and anti-ultraviolet properties, as well as good antimicrobial activity. Thus, lignin is promising for the development of new biomaterials for medicine, pharmacy and cosmetology [1]. Hybrid aerogels are the most promising, because they can combine the properties of various starting compounds and at the same time have fundamentally new properties. One of the possible examples of starting compounds for the production of hybrid aerogels can be chitosan and materials based on it. Chitosan is a non-toxic, biodegradable and biocompatible cationic polysaccharide [2]. Chitosan has been widely studied for use in biosensors, tissue engineering, water purification, etc. due to its good biocompatibility, biodegradability and the presence of functional groups. Mixing with lignin will preserve the basic properties of both components and give new characteristics required in the development of medical devices.

In this study, lignin was extracted from coconut coir using a liquid extraction method with mixtures of various solvents, including toluene, 1,4-dioxane, ethanol and water. Lignin isolated from coconut coir was used to make hybrid aerogels using supercritical drying. When hybrid aerogels are produced, lignin forms hydrogen bonds with chitosan. The resulting hybrid aerogels based on chitosan and lignin have a developed microporous structure, which is promising for the development of effective drug delivery systems, catalyst carriers, sorbents and sensors.

The work was carried out within the framework of the development program of the D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology "Priority-2030".

СТ-1

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ РАКЕТНОГО ТОПЛИВА В УСЛОВИЯХ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

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

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

Ломоносова, Архангельск

vahrameev.s@edu.narfu.ru

Целью работы является оптимизация условий масс-спектрометрического детектирования ряда азотсодержащих продуктов трансформации компонента ракетного топлива – несимметричного диметилгидразина (НДМГ), в условиях сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ). При попадании в окружающую среду НДМГ участвует в окислительных реакциях с образованием множества азотсодержащих соединений, обладающих токсическими и канцерогенными свойствами [1]. Перспективным методом изучения данных процессов является СФХ, позволяющая использовать полярные неподвижные фазы, т.е. осуществлять разделение, «ортогональное» обращенно-фазовой хроматографии [2]. Совмещение СФХ с тандемной масс-спектрометрией позволяет достичь высокой чувствительности и селективности при анализе сложных природных объектов.

Эксперимент проводился с использованием хромато-масс-спектрометрической системы, состоящей из СКФ-хроматографа Acquity UPC² (Waters, США), тандемного масс-спектрометра 3200 QTrap (AB Sciex, Канада) и хроматографического насоса Ultimate 3000 RS Pump (Thermo Fisher Scientific, США). В качестве аналитов использовались 20 коммерчески доступных гетероциклических соединений – продуктов трансформации НДМГ, включая производные пиридина, 1Н-пиразола, 1,2,4-триазола и 1Н-имидазола. Для выбора оптимального ионного источника был проведен предварительный эксперимент с использованием одного соединения из каждого класса: пиразола, 2-метилимидазола, 1,2,4-триазола и 2-метилпиридина. В качестве соразтворителя использовался как чистый метанол, так и метанол с добавкой 10 мМ формиата аммония. В соответствии с полученными данными (рисунок 1), при использовании чистого метанола наблюдаются более интенсивные сигналы в условиях ионизации электрораспылением (ИЭР). Введение в элюент динамического модификатора (формиата аммония) приводит к снижению эффективности ионизации, при этом наиболее ярко эффект выражен для ИЭР – интенсивность сигнала существенно ниже в сравнении с химической ионизацией при атмосферном давлении (ХИАД). Поскольку введение динамического модификатора

необходимо для минимизации избыточных взаимодействий азотсодержащих соединений с полярными неподвижными фазами, в дальнейшей работе использовали источник ХИАД.

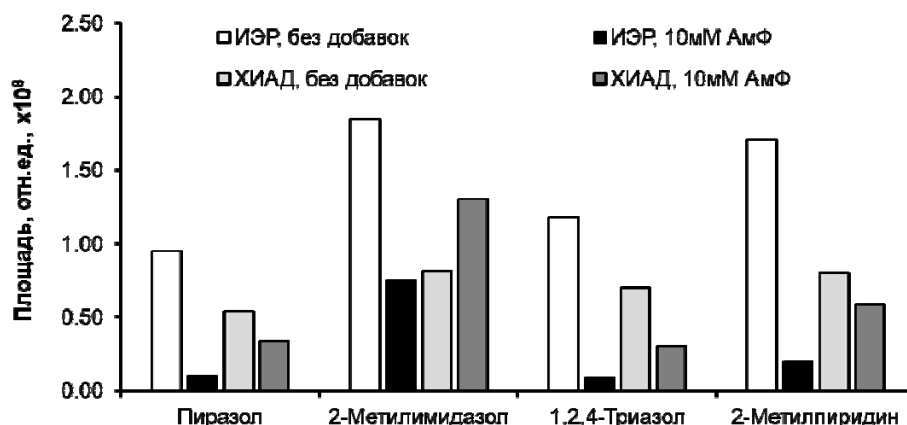


Рисунок 1. Эффективность ионизации аналитов в зависимости от типа источника и наличия динамического модификатора.

По результатам оптимизации, следующие параметры ионного источника были выбраны для обеспечения максимальной эффективности ионизации: ХИАД+; сила тока 4 мкА; температура источника 300°C; газ-завеса, распыляющий и осушающий газы – 20, 10 и 50 psi, соответственно. В масс-спектрах всех аналитов наблюдается сигнал протонированной молекулы $[M+H]^+$, который использовался в качестве иона-предшественника. Для повышения чувствительности и селективности использовался режим мониторинга заданных реакций, для каждого соединения были оптимизированы условия ионного перехода - потенциал декластеризации и энергия соударений.

Благодарности: Научно-исследовательская работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (проект госзадания №0793-2020-0007) с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

Список литературы:

- [1] Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S., Pikovskoi I.I., Khabarov Yu.G. // Chemosphere. 2017. Т. 174. С. 66-75.
- [2] Agrawal R., Belemkar S., Bonde C. // Chromatographia. 2018. Т. 81. С. 565–573.

MASS SPECTROMETRIC DETECTION OF NITROGEN-CONTAINING ROCKET FUEL
TRANSFORMATION PRODUCTS UNDER SUPERCRITICAL FLUID
CHROMATOGRAPHY CONDITIONS

Vakhrameev S.A., Ovchinnikov D.V., Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V.

Core Facility Center "Arktika", Northern (Arctic) Federal University named after M.V.

Lomonosov, Arkhangelsk

ovchinniko-deni@yandex.ru

The aim of this work is to optimize the conditions of mass spectrometric detection of several nitrogen-containing transformation products of a rocket fuel component, unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH), under supercritical fluid chromatography (SFC) conditions. Once released into the environment, UDMH is involved in oxidative reactions with the formation of numerous nitrogen-containing compounds with toxic and carcinogenic properties [1]. A promising method to study these processes is SFC, which allows the use of polar stationary phases, i.e. providing separations "orthogonal" to reversed-phase chromatography [2]. The combination of SFC with tandem mass spectrometry allows high sensitivity and selectivity for the analysis of complex natural objects.

The experiment was performed using a chromatography-mass spectrometry system consisting of an Acquity UPC² system (Waters, USA), a 3200 QTrap tandem mass spectrometer (AB Sciex, Canada) and Ultimate 3000 RS Pump (Thermo Fisher Scientific, USA). The analytes used were 20 commercially available heterocyclic compounds - products of UDMH transformation including pyridine, 1H-pyrazole, 1,2,4-triazole and 1H-imidazole derivatives.

To select the optimal ion source, a preliminary experiment was carried out using one compound from each class: pyrazole, 2-methylimidazole, 1,2,4-triazole and 2-methylpyridine. Both pure methanol and methanol with the addition of 10 mM ammonium formate were used as co-solvent. Consistent with the data obtained (Figure 1), the use of pure methanol showed more intense signals under electrospray ionisation (ESI) conditions. The introduction of a dynamic modifier (ammonium formate) into the eluent leads to a decrease in the ionization efficiency, with the effect being most pronounced for ESI - the signal intensity is significantly lower compared to atmospheric pressure chemical ionization (APCI). Since the introduction of a dynamic modifier is necessary to minimize excessive interactions of nitrogen-containing compounds with polar stationary phases, the APCI source was used in further work.

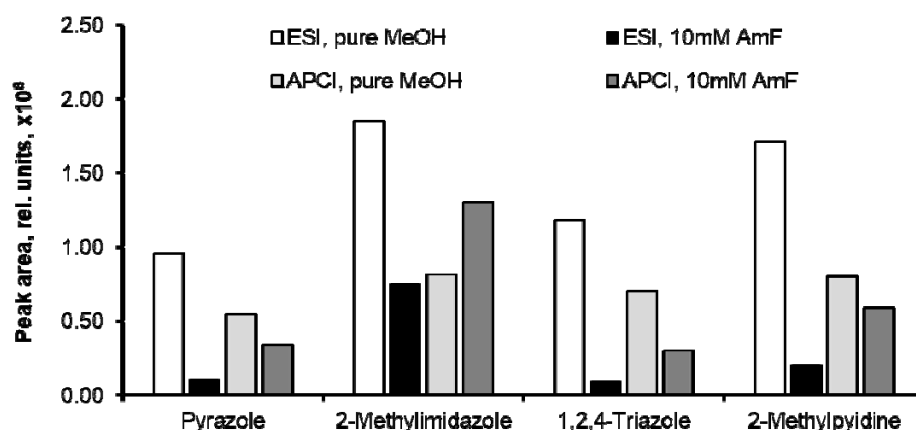


Figure 1. Ionisation efficiency of analytes depending on source type and presence of dynamic modifier.

As a result of manual optimization, the following ion source parameters were chosen to provide the highest signal intensities of analytes: APCI+ mode; corona needle current 4 μ A; source temperature 300°C; curtain; nebulizing and drying gas pressure – 20; and 10 and 50 psi, respectively.

All analytes give the signals of protonated molecules $[M + H]^+$, which were used as precursor ions. In order to increase sensitivity and selectivity, a multiple reaction monitoring mode was used and the ion-transition conditions - declustering potential and collision energy - were optimized for each compound.

Acknowledgement: This work was done under financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. 0793-2020-0007) using the equipment of the Core Facility Center “Arktika” of the Lomonosov Northern Arctic Federal University.

References:

- [1] Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S., Pikovskoi I.I., Khabarov Yu.G. // *Chemosphere*. 2017. Vol. 174. P. 66-75.
- [2] Agrawal R., Belemkar S., Bonde C. // *Chromatographia*. 2018. Vol. 81. P. 565–573.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ВЫДЕЛЕНИЯ АВЕРМЕКТИНА ИЗ *STREPTOMYCES*
AVERMITILIS

В.И.Репина, А.Д.Ивахнов, Т.Э.Скребец

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

Архангельск, Россия

E-mail: ivahnov-tema@yandex.ru

В настоящее время возрастает потребность в применении метаболитов бактерии рода стрептомицеты в клинической медицине, микробиологической промышленности, сельском хозяйстве, аквакультуре и других отраслях народного хозяйства. Стрептомицеты продуцируют разнообразные антибиотики, активные против микроскопических грибов, бактерий и опухолевых клеток. До 90% всех антибиотиков получены из *Streptomyces sp.* *Streptomyces Avermitilis* культивируют с целью выделения физиологически активных веществ - антибиотиков авермектинового ряда, обладающих широким спектром инсектицидной, акарицидной и нематоцидной активностей.

В процессе выделения авермектинов с использованием традиционно применяемых органических растворителей необходима последующая дорогостоящая очистка получаемых экстрактов. Учитывая уникальные свойства диоксида углерода в сверхкритическом состоянии (отсутствие токсичности, дешевизна и негорючесть, высокая экстрагирующая способность), актуальным является разработка способов сверхкритической флюидной экстракции данных соединений.

Целью работы была оптимизация процесса экстракции авермектинов из бактерии *Streptomyces avermitilis* методом активного планированного эксперимента.

В настоящей работе проведена оптимизация условий сверхкритической флюидной экстракции авермектина из бактерии *Streptomyces avermitilis* с основными оптимизируемыми параметрами: выход экстракта ($W, \%$), содержание авермектина в экстракте ($A, \%$) и выход авермектина ($B, \%$).

Работа была выполнена на сверхкритической экстракционной системе MV-10ASFE (Waters, USA). В ходе эксперимента параметры экстракции варьировались в следующих диапазонах: температура 45–85 °С, давление 200–350 атм., продолжительность 20–180 минут.

Авермектин в СКФ-экстрактах количественно определяли методом УФ-спектроскопии при длине волны 245 нм методом калибровочного графика, используя спектрофотометр Specord S300 UV VIS (Shimadzu Corp, Япония). Сравнительную

экстракцию органическими растворителями проводили в аппарате Сокслета в течение 8 часов. В качестве экстрагента использовали гексан и метилен хлористый. Выход экстракта определяли гравиметрически.

Для математического описания процесса СКФ-экстракции авермектина из *Streptomyces avermitilis*, в зависимости от выбранных переменных, и определения оптимальных параметров проведения процесса был поставлен и реализован планированный эксперимент с построением ротатабельного композиционного униформ-плана второго порядка. При построении плана в качестве основного уровня давления (X), температуры опыта (Y) и продолжительности (Z) выбраны соответственно: 250 атм, 60 °С и 100 мин. Звездное плечо плана (α) 1,682.

Всего в процессе реализации эксперимента было проведено 20 опытов, 6 из которых в центре плана. Варьирование выхода экстракта составило от 3,55 до 13,69 %. В результате математической обработки экспериментальных данных с помощью пакета MSExcel были получены адекватные уравнения, описывающие процесс экстракции по параметрам W (выход экстракта) и A (содержания авермектина в экстракте); определены оптимальные значения факторов процесса, соответствующие максимально возможным значениям этих параметров. Оптимальными условиями проведения экстракционного процесса являлись значения давления – 334,1 атм, температуры – 85°С и продолжительности 134 минут; при этом ожидался экстракт с содержанием авермектина 64,2%.

При проведении подтверждающего эксперимента получен экстракт с большим выходом и прогнозируемым содержанием авермектина: $W_{\text{экспериментальное}} = 13,2 \%$, $W_{\text{рассчитанное}} = 11,6\%$, $A_{\text{экспериментальное}} = 63,9\%$, $A_{\text{рассчитанное}} = 64,2\%$. Таким образом, ошибки составили: $\delta_A = 0,47\%$, $\delta_W = 13,79\%$.

Экстракции авермектина из бактерии *Streptomyces avermitilis* в аппарате Сокслета показали худшие результаты по содержанию авермектина в экстракте, чем контрольная экстракция сверхкритическим диоксидом углерода. Следует отметить, что экстракция хлористым метиленом дает лучшие результаты по выходу экстракта, чем экстракция гексаном, но худшие по выходу авермектина.

Таким образом, выделение авермектинов из бактерии *Streptomyces avermitilis* методом сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода возможно и актуально.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (САФУ) при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FSRU-2021-0009)

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR ISOLATION OF AVERMECTIN FROM
STREPTOMYCES AVERMITILIS

V.I. Repina, A.D. Ivakhnov, T.E. Skrebets

Northern (Arctic) Federal University named after M. V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia

E-mail: ivahnov-tema@yandex.ru

Currently, there is a lot of attention to the use of metabolites of bacteria of the genus streptomycetes in clinical medicine, microbiological industry, agriculture, aquaculture, and other sectors of the national economy. Streptomycetes produce a variety of antibiotics that are active against microscopic fungi, bacteria, and tumor cells. Up to 90% of all antibiotics are derived from *Streptomyces sp.* *Streptomyces Avermitilis* is cultivated to isolate physiologically active substances - avermectin antibiotics with a wide range of insecticidal, acaricidal and nematocidal activities.

When isolating avermectins using traditionally used organic solvents, it requires expensive purification of the extracts obtained from traces of these solvents. Given the unique properties of carbon dioxide in the supercritical state (absence of toxicity, cheapness and incombustibility, high extraction capacity), it is relevant to develop methods for supercritical fluid extraction of these compounds.

The aim of the work was to optimize the process of avermectin extraction from the bacterium *Streptomyces avermitilis* by the method of an active planned experiment.

In this work, the conditions of supercritical fluid extraction of avermectin from the bacterium *Streptomyces avermitilis* were optimized with the main optimized parameters: extract yield (W , %), avermectin content in the extract (A , %) and avermectin yield (B , %).

The work was performed on an experimental setup based on the supercritical MV extraction system-10ASF (Waters, USA). During the experiment, the extraction parameters varied in the following ranges: temperature 45-85 ° C, pressure 200-350 atm., duration 20 – 180 minutes.

Avermectin in extracts was quantified by UV spectroscopy at a wavelength of 245 nm using a calibration graph using a Specord S300 UV VIS spectrophotometer (Shimadzu Corp., Japan). Comparative extraction with organic solvents was carried out in the Soxhlet apparatus for 8 hours. Hexane and methylene chloride were used as an extractant. The extract yield was determined gravimetrically.

To mathematically describe the process of supercritical fluid extraction of avermectin from *Streptomyces avermitilis*, depending on the selected variables, and to determine the optimal

parameters of the process, a planned experiment was set and implemented with the construction of a rotatable composite uniform plan of the second order. When constructing the plan, the main pressure level (X), temperature of the experiment (Y) and duration (Z) are selected respectively: 250 atm, 60 °C and 100 min. The stellar shoulder of the plan (α) is 1.682.

In total, 20 experiments were conducted during the implementation of the experiment, 6 of which are in the center of the plan. The variation of the extract yield was from 3.55 to 13.69%. As a result of mathematical processing of experimental data using the MSEXcel package, adequate equations describing the extraction process according to the parameters W (extract yield) and A (avermectin content in the extract) were obtained; optimal values of the process factors corresponding to the maximum possible values of these parameters were determined. The optimal conditions for the extraction process were the values of pressure – 334.1 atm, temperature – 85 °C and duration of 134 minutes; at the same time, an extract with an avermectin content of 64.2% was expected.

During the confirmation experiment, an extract with a high yield and predicted avermectin content was obtained: $W_{\text{Experimental}} = 13.2\%$, $W_{\text{Calculated}} = 11.6\%$, and $A_{\text{experimental}} = 63.9\%$, $A_{\text{calculated}} = 64.2\%$. Thus, the errors were: $\delta_A = 0,47\%$, $\delta_W = 13,79\%$.

Avermectin extractions from the bacterium *Streptomyces avermitilis* in the Soxhlet apparatus showed worse results in avermectin content in the extract than the control extraction with supercritical carbon dioxide. It should be noted that extraction with methylene chloride gives better results in the yield of the extract than extraction with hexane, but worse in the yield of avermectin.

Thus, the isolation of avermectins from the bacterium *Streptomyces avermitilis* by supercritical fluid extraction with carbon dioxide is possible and relevant.

This work was carried out using the equipment of Core Facility Center «Arktika» NArFU with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FSRU-2021-0009)

СТ-3

ПРЕПАРАТИВНАЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ЭКСТРАКТОВ КОМПРЕССИОННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Онучина А.А., Овчинников Д.В., Фалёва А.В., Ульяновский Н.В.

*Лаборатория химии природных соединений и биоаналитики, ЦКП НО «Арктика»,
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г.
Архангельск., a.onuchina@narfu.ru*

Вторичные метаболиты растений – низкомолекулярные вещества, синтезируемые растениями для повышения их конкурентоспособности в окружающей среде. Одними из представителей вторичных метаболитов выступают лигнаны, которые представляют собой димерные (в некоторых случаях тримерные и тетрамерные) родственные лигнину полифенольные соединения, образованные из фенилпропановых структурных единиц (как правило, гидроксикоричных кислот и спиртов). Лигнаны характеризуются широким спектром биологической активности, заключающейся в антиоксидантных свойствах, противоопухолевым, гепатопротекторным действием и т.д. Это приводит к повышенному интересу к таким соединениям со стороны исследователей. Известно, что одним из перспективных источников фенольных соединений, в том числе лигнанов, является компрессионная древесина сучков и корней хвойных пород деревьев, имеющая в своем составе до 20-25% экстрактивных веществ. Выделение ценных компонентов в чистом виде из получаемых экстрактов классическими вариантами колоночной хроматографии (на силикагеле или оксиде алюминия) является крайне трудоемкой и сложной задачей. Применение в этом случае препаративной обращенно-фазовой ВЭЖХ имеет ограничения ввиду недостаточного различия в полярности между присутствующими изомерами. В качестве альтернативы для решения задачи выделения фенольных экстрактивных веществ древесины можно рассматривать сверхкритическую флюидную хроматографию, обеспечивающую ортогональную селективность по сравнению с ВЭЖХ и успешно себя зарекомендовавшую для разделения в том числе оптических изомеров.

В ходе исследования проведен скрининг важнейших неподвижных фаз для СФХ. Показано, что силикагелевая, этилпиридиновая и диольная фазы характеризуются приемлемыми факторами удерживания и эффективностью разделения экстрактивных веществ древесины. На данной основе разработан подход к препаративному выделению мажорных фенольных компонентов, присутствующих в экстрактах. С использованием методов ВЭЖ и ЯМР дана характеристика выделенных методом СФХ фракций.

Хроматограмма экстракта компрессионной древесины ели, а также отбираемые фракции представлены на Рисунке. Цветом выделены области сбора фракций для дальнейшего исследования.

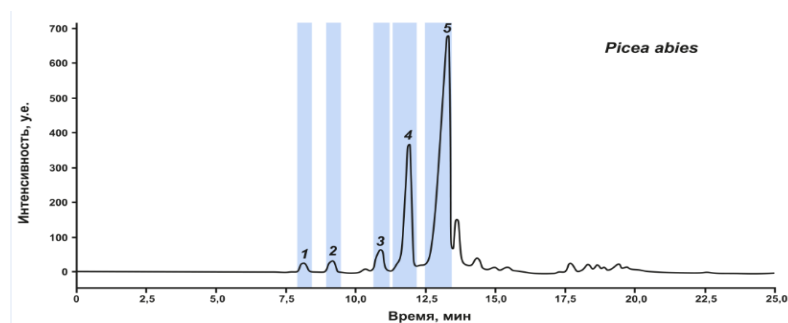


Рисунок – Хроматограмма экстракта компрессионной древесины ели (*Picea abies*) в режиме препаративной СФХ на диольной неподвижной фазе.

Экстракт компрессионной древесины ели обладает большим набором лигнанов. Все отобранные фракции представлены в Таблице. Предварительные исследования показали, что остальные фракции, с временами удерживания более 13 минут, представляют из себя набор большого числа лигнанов, в том числе олигомерных, и требуют дополнительного изучения и подбора способа очистки. Также стоит обратить внимание, что применение сверхкритической флюидной хроматографии позволяет отдельно выделить соединение 5 – гидроксиматаирезинола (фракция №5), а также его изомер (фракция №4).

Таблица – Результаты исследования фракций экстракта компрессионной древесины ели, выделенных методом сверхкритической флюидной хроматографии

№ фракции	Количество компонентов	Время удерживания, мин	Чистота, %	Идентифицированный компонент
1	1	9,78	> 95	Матаирезинол
2	1	9,14	> 85	Оксоматаирезинол
3	1	9,31	> 93	<i>α</i> -конидендрин
4	1	7,33	> 86	Изомер 5-гидроксиматаирезинол
5	1	7,28	> 99	5-гидроксиматаирезинол

Представленные в таблицах результаты демонстрируют, что сверхкритическая флюидная хроматография обладает большими перспективами для выделения полярных вторичных метаболитов из компрессионной древесины хвойных пород в индивидуальном виде (для большинства доминирующих компонентов). Это открывает возможности не

только для надежной идентификации данных соединений, но и для изучения их свойств, в том числе биологической активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-20071)

PREPARATIVE SUPERCRITICAL FLUID CHROMATOGRAPHY IS A PROMISING
METHOD FOR OBTAINING BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS FROM
COMPRESSION WOOD EXTRACTS

Onuchina A.A., Ovchinnikov D.V., Faleva A.V., Ulyanovsky N.V.

*Laboratory of Chemistry of Natural Compounds and Bioanalytics, Central Collective
Use of NO "Arktika", Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov,
Arkhangelsk, a.onuchina@narfu.ru*

Secondary plant metabolites are low molecular weight substances synthesized by plants to increase their competitiveness in the environment. One of the representatives of secondary metabolites are lignans. These are dimeric (in some cases trimeric and tetrameric) polyphenolic compounds related to lignin, formed from phenylpropane structural units (usually hydroxycinnamic acids and alcohols). Lignans are characterized by a wide range of biological activity consisting in antioxidant properties, antitumor, hepatoprotective effects, etc. This leads to increased interest in such compounds on the part of researchers. It is known that one of the promising sources of phenolic compounds, including lignans, is the compression wood of knots and roots of coniferous trees, which contains up to 20-25% of extractive substances. The isolation of valuable components in pure form from the obtained extracts by classical variants of column chromatography (on silica gel or aluminum oxide) is an extremely time-consuming and complex task. The use of preparative reverse phase HPLC in this case is limited due to the insufficient difference in polarity between the isomers present. As an alternative for solving the problem of isolating phenolic wood extractives, one can consider supercritical fluid chromatography, which provides orthogonal selectivity compared to HPLC and has successfully proven itself for the separation of optical isomers as well.

During the study, the most important stationary phases for SFC were screened. It has been established that the silica gel, ethylpyridine and diol phases are characterized by acceptable retention factors and the efficiency of separation of wood extractives. Based on this, an approach to the preparative isolation of major phenolic components presented in the extracts has been developed. Using the HPLC and NMR methods, the characteristics of the fractions isolated by the SFC method were given.

The chromatogram of the extract of spruce compression wood, as well as the selected fractions are shown in the Figure. The areas of collection of fractions for further research are highlighted in color.

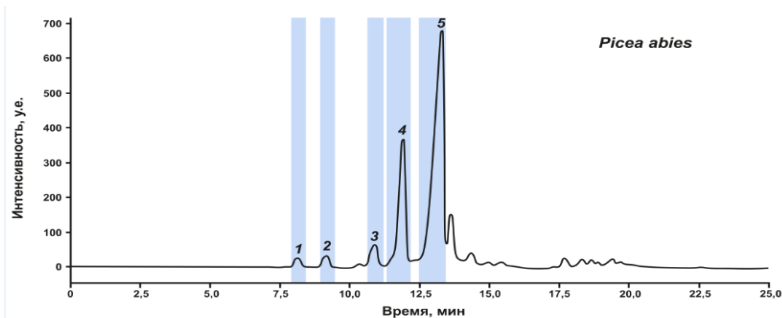


Figure - Chromatogram of an extract of spruce (*Picea abies*) compression wood in the preparative SFC mode on a diol stationary phase

The extract of spruce compression wood has a large set of lignans. All selected fractions are presented in the Table. Preliminary studies have shown that the remaining fractions with retention times of more than 13 minutes, represent a set of a large number of lignans, including oligomeric ones, and require additional study and selection of a purification method. It is also worth noting that the use of supercritical fluid chromatography makes it possible to separately isolate compound 5 - hydroxymatairesinol (fraction № 5), as well as its isomer (fraction № 4).

Table - The results of the study of fractions of the spruce compression wood extract, isolated by supercritical fluid chromatography.

Fraction number	Number of components	Retention time, min	Purity, %	Identified Component
1	1	9,78	> 95	Matairesinol
2	1	9,14	> 85	Oxomatairesinol
3	1	9,31	> 93	α -conidendrin
4	1	7,33	> 86	Isomer 5-hydroxymatairesinol
5	1	7,28	> 99	5-hydroxymatairesinol

The results presented in the tables demonstrate that supercritical fluid chromatography has great prospects for the isolation of polar secondary metabolites from compression wood in an individual form (for most of the dominant components). This opens up opportunities not only for reliable identification of these compounds, but also for studying their properties, including biological activity.

The work was supported by the Russian Science Foundation (grant № 22-13-20071)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ СО₂-ЭТАНОЛ-АСПИРИН С ПОМОЩЬЮ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ ПЕНГА-РОБИНСОНА И СРА

Иванов А.С.¹, Демченко А.М.², Восков А.Л.¹

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

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: ivanovas.chem@mail.ru

Благодаря ряду своих свойств СО₂ обеспечил в нынешнее время рост интереса к технологии сверхкритической флюидной экстракции фармацевтических препаратов. Критические значения температуры ($T = 304.2$ К) и давления ($p = 7.4$ МПа) СО₂ легко достижимы технологически. СО₂ инертен и экологичен. Даже неполярность СО₂ как растворителя нивелируется применением полярных соразтворителей (этанол один из них), отвечающих требованиям фармацевтической безопасности и имеющих умеренные значения критических свойств.

При варьировании T и p в субкритической и сверхкритической областях флюид изменяет свою растворяющую способность, не претерпевая фазовых переходов. Таким же способом добиваются повышения селективности экстракции целевого компонента относительно примесей. Экспериментальный подбор оптимальных условий экстракции весьма трудоёмок, и для его упрощения полезно термодинамическое моделирование соответствующей многокомпонентной системы. Тройная система СО₂-этанол-аспирин – одна из них, она как представляет практический интерес, так и служит тестовой системой для отработки различных методик термодинамического моделирования. Это связано с наличием в литературе достаточного количества экспериментальных данных по ней.

Цель данной работы – термодинамическое моделирование системы СО₂-этанол-аспирин с помощью уравнений состояния (УС) Пенга-Робинсона (ПР) и СРА с приемлемой для описания процессов экстракции точностью. УС ПР – кубическое уравнение состояния, широко используемое из-за сочетания простоты и приемлемой точности. УС СРА (аббревиатура от англ. cubic plus association – кубическое плюс ассоциация) основано на добавлении к кубическому УС вклада, учитывающего ассоциацию в веществе, что позволяет улучшить описание плотности систем с полярными компонентами.

Для моделирования свойств диоксида углерода и этанола были использованы взятые из литературы параметры УС ПР (критические температура и давление, а также

фактор ацентричности) и CPA (параметры и схемы ассоциации). В случае аспирина соответствующие параметры были оценены на основе метода групповых вкладов, а также экспериментальных данных по давлению пара твёрдого аспирина. Для моделирования бинарной и тройной системы использовались правила смешения Ван-дер-Ваальса с двумя параметрами взаимодействия k_{ij} и l_{ij} для каждой пары компонентов.

Параметры бинарного взаимодействия оценивались на основе взятых из литературы экспериментальных данных с помощью нелинейного метода наименьших квадратов. Для подсистемы CO₂-этанол использовались данные по составу жидкой и паровой фаз при их равновесии при $T = 291\text{--}373$ К и $p = 0.1\text{--}14$ МПа, а также по плотности флюида в однофазной области при $T = 308\text{--}423$ К и $p = 2\text{--}64$ МПа. Для тройной системы использовались данные о растворимости аспирина как в чистом CO₂, так и в смеси CO₂ (97 мол. %) и этанола (3 мол. %).

Построенная термодинамическая модель с использованием УС ПР согласуется с данными по фазовым равновесиям в системе CO₂-этанол, но не по плотностям, особенно в полярной области. Использование УС CPA позволяет получить более точное описание плотностей во всём интервале составов. Обе модели позволяют описать растворимость аспирина в CO₂ и в смеси CO₂-этанол с точностью, сопоставимой с погрешностью эксперимента. Таким образом, помимо CPA, возможно использование такого кубического уравнения состояния, как УС ПР, для термодинамического моделирования экстракции в системе CO₂-аспирин-этанол даже без точного описания данных по плотности сверхкритического флюида.

Исследование выполнено в рамках темы “Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение” (№ 121031300039-1).

THERMODYNAMIC MODELING OF THE CO₂-ETHANOL-ASPIRIN SYSTEM USING
PENG-ROBINSON AND CPA EQUATIONS OF STATEIvanov A.S.¹, Demchenko A.M.², Voskov A.L.¹¹*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow, Russia*²*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Materials Science, Moscow, Russia**E-mail: ivanovas.chem@mail.ru*

Properties of CO₂ were one of the reasons that caused a recent growth of interest in the technology of supercritical fluid extraction of pharmaceuticals. The critical temperature ($T = 304.2$ K) and pressure ($p = 7.4$ MPa) of CO₂ are easily achievable technologically. CO₂ is inert and environmentally friendly. Even though CO₂ is a nonpolar solvent there are polar cosolvents (ethanol is one of them) that meet the requirements of pharmaceutical safety and have moderate values of critical properties.

Variations of T and p in the subcritical and the supercritical regions cause changes in the fluid dissolving power without undergoing phase transitions. The same approach is used to increase the extraction selectivity of the target component with respect to impurities. Experimental search of optimal extraction conditions is rather resource consuming. And thermodynamic modelling of the corresponding multicomponent system is useful for its simplification. The CO₂-ethanol-aspirin ternary system is the example of such system. It is interesting both for practical purposes and as the test system for trying different methods of thermodynamic modelling. It is caused by the existence of enough amount of published experimental data.

The aim of the work is thermodynamic modeling of the CO₂-ethanol-aspirin system by means of Peng-Robinson (PR) and CPA equations of state (EoS) with accuracy that is enough for description of extraction processes. PR EoS is the cubic equation of state that is widely used because of its simplicity and acceptable accuracy. CPA (Cubic Plus Association) equation of state is based on the addition of association term to the cubic EoS that allows to improve description of densities in the systems with polar components.

For modelling of the carbon dioxide and ethanol properties the existing parameters for PR EoS (critical temperature and pressure and acentricity factor) and CPA (parameters and association schemes) were taken from literature. In the case of aspirin, the corresponding parameters were estimated by means of group contribution models and experimental data on solid aspirin vapor pressure. For modeling of the binary and ternary systems the Wan der Waals mixing rules with k_{ij} and l_{ij} parameters for each pair of components were used.

Parameters of binary interaction were estimated from experimental data taken from literature by means of the non-linear least squares method. For the CO₂-ethanol subsystem the data on composition of coexisting (in equilibrium) liquid and gas phases at $T = 291\text{--}373$ K and $p = 0.1\text{--}14$ MPa were used. The fluid densities from homogeneous region at $T = 308\text{--}423$ K and $p = 2\text{--}64$ MPa were also used. In the case of ternary system data on aspirin solubility in pure CO₂ and in the mixture of CO₂ (97 mol. %) and ethanol (3 mol. %) were used.

The obtained thermodynamic model based on the PR EoS agrees with data on phase equilibria in the CO₂-ethanol system but not with data on densities, especially in the polar region. Usage of CPA EoS allows to obtain more accurate densities description in the whole range of compositions. Both models allow to describe aspirin solubility in both CO₂ and CO₂-ethanol mixture with accuracy that is comparable to the experimental uncertainty. Thus, besides CPA EoS, it is possible to use such cubic EoS as PR EoS for thermodynamic modelling of extraction in the CO₂-aspirin-ethanol system even without an accurate description of the data on supercritical fluid density.

Supported by the ‘Chemical Thermodynamics and Theoretical Materials Science’ program (№ 121031300039-1).

СТ-5

СИНТЕЗ ТИТАНАТА БАРИЯ В ВОДНОМ ФЛЮИДЕ РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТИ: ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ

Холодкова А.А.^{1,3}, Смирнов А.В.¹, Корнюшин М.В.¹, Ивакин Ю.Д.^{2,3}

¹*Лаборатория керамических материалов и технологий, МИРЭА - Российский технологический университет*

²*Инжиниринговый центр мобильных решений, МИРЭА - Российский технологический университет,*

³*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова*

anastasia.kholodkova@gmail.com

Одним из наиболее востребованных сегнетоэлектрических материалов является керамика на основе титаната бария [1]. Функциональные характеристики этого материала во многом зависят от технологии его изготовления, а также от свойств выбранного сырья. Микроструктура керамики проявляет высокую чувствительность к фазовой чистоте исходного порошка, а также к его морфологическим особенностям. В ряде работ, посвященных получению мелкокристаллического титаната бария в среде до- и сверхкритического водного флюида [2-4], были продемонстрированы преимущества этого метода перед классическим гидротермальным процессом: узкое размерное распределение частиц порошка, низкое содержание летучих примесей, широкие возможности управления размером и формой кристаллов. В настоящей работе продолжено изучение зависимости морфологии порошка титаната бария от условий его синтеза вблизи критической точки воды. Влияние плотности водного флюида на формирование титаната бария исследовалось при температуре обработки смеси оксидов титана и бария 400°C в режиме быстрого нагрева и выдержки в течение 2 ч. при различном давлении флюида (12,9-27,0 МПа). Полученные образцы представляли собой однофазный титанат бария. Расчет параметров элементарной ячейки показал рост степени тетрагонального искажения с увеличением давления водного флюида при синтезе (Рисунок 1). Исследование морфологии образцов обнаружило присутствие в них кристаллов трех основных форм: кубической, тетрагональной призмы и близкой к сферической. Общий средний размер кристаллов возрастал от 100 до 250 нм с увеличением давления водного флюида в рассмотренном интервале. Таким образом, в среде более плотного водного флюида происходит более быстрый рост кристаллов титаната бария. При этом постепенно исчезает влияние размерного эффекта на

стабильность сегнетоэлектрической тетрагональной модификации [5]. Использование водного флюида вблизи критической точки позволяет изготавливать порошок титаната бария с управляемым размером частиц при экономии временных и энергетических ресурсов, а также без применения токсичных вспомогательных веществ и формирования побочных продуктов.

Материал представлен в рамках выполнения индикаторов по проектам, финансируемым из государственного бюджета или других внешних источников: Национальный проект «Наука и университеты» для достижения результата «Создание новых лабораторий, в том числе под руководством молодых перспективных исследователей (нарастающий итог)». FSFZ-2022-0003.

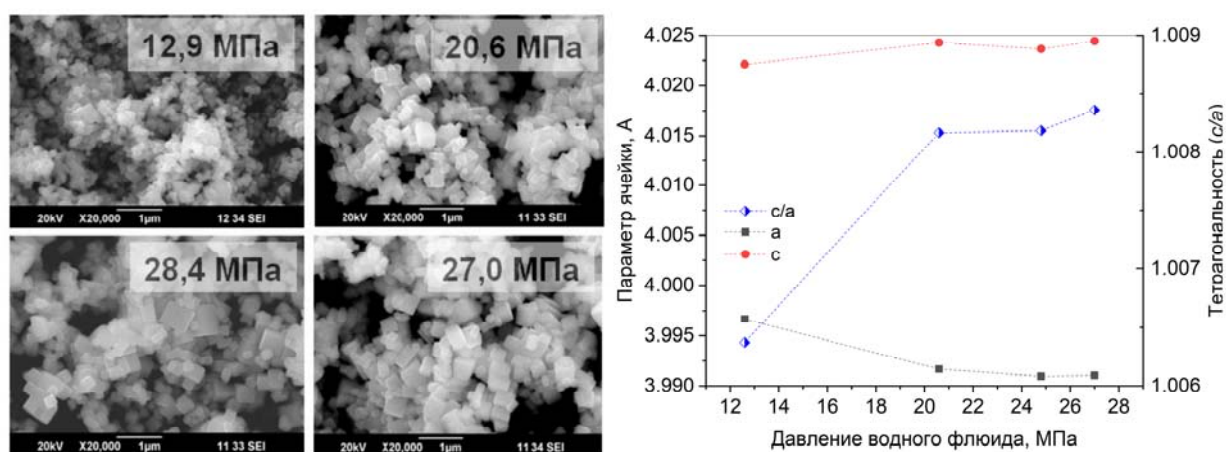


Рисунок 1. Свойства титаната бария, синтезированного при различном давлении флюида

Литература

1. Buscaglia V., Buscaglia M.T., Canu G. BaTiO₃-Based Ceramics: Fundamentals, Properties and Applications. Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses, 2021, V. 3, p. 311-344.
2. Kholodkova A.A., Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Muravieva G.P. Crystalline barium titanate synthesized in sub- and supercritical water. J. Supercritical Fluids, 2016, V.117, p. 194-202.
3. Kholodkova A.A., Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Smirnov A.D., Ponomarev S.G., Fionov A.S., Kolesov V.V. Solid state synthesis of barium titanate in air and in supercritical water: Properties of powder and ceramics. Ceram. Int., 2019, V. 45 (17 B), p. 23050-23060.

4. Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Kholodkova A.A., Muravieva G.P., Rybalchenko V.V. Recrystallization of fine-crystalline barium titanate in low-density water medium. *J. Supercritical Fluids*, 2020, V.159, p. 104771-104771.
5. Hoshina T. Size effect of barium titanate: fine particles and ceramics. *J. Ceram. Soc. Jap.* 2013, V. 121 (1410), p. 156-161.

**BARIUM TITANATE SYNTHESIS IN WATER FLUID OF VARYING DENSITY:
CRYSTAL STRUCTURE AND MORPHOLOGICAL FEATURES**Kholodkova A.A.^{1,3}, Smirnov A.V.¹, Korniyushin M.V.¹, Ivakin Yu.D.^{2,3}¹*Laboratory of Ceramic Materials and Technology, MIREA - Russian Technological University*²*Mobile Solutions Engineering Center, MIREA - Russian Technological University*³*Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University*anastasia.kholodkova@gmail.com

One of the broadly used ferroelectric materials is barium titanate based ceramics [1]. The functional characteristics of this material largely depend on its manufacturing technology, as well as on the properties of the raw material. The ceramic microstructure is highly sensitive to the phase purity of the initial powder, as well as to its morphological features. In a few works devoted to the preparation of fine-crystalline barium titanate in a sub- and supercritical water fluid (SCW) [2–4], the advantages of this method over the classical hydrothermal process were demonstrated as follows: a narrow size distribution of powder particles, a low content of volatile impurities, and wide possibilities for controlling the size and shape of crystals. In this work, we continue to study the dependence of barium titanate morphology on the conditions of its synthesis near the critical point of water. The effect of water fluid density on the formation of barium titanate was studied during the treatment of titanium and barium oxides mixture at 400°C for 2 hours at various fluid pressures (12.9–27.0 MPa). The resulting samples were single-phase barium titanate. The calculation of the unit cell parameters showed an increase in the degree of tetragonal distortion with an increase in the pressure of SCW during synthesis (Figure 1). The study of the samples' morphology revealed three main shapes of crystals: cubic, tetragonal prism and spherical. The total average crystal size increased from 100 to 250 nm with an increase in the pressure of the water fluid in the considered range. Thus, barium titanate crystals grow more rapidly in a denser aqueous fluid. In this case, the influence of the size effect on the stability of the ferroelectric tetragonal modification gradually disappears [5]. The use of water fluid near the critical point allows preparation of barium titanate powder with a controlled particle size while saving time and energy resources, as well as without the use of toxic excipients and the formation of by-products.

The material is presented as part of the implementation of indicators for projects funded from the state budget or other external sources: National project "Science and Universities"

to achieve the result "Creation of new laboratories, including under the guidance of young promising researchers (cumulative total)". FSFZ-2022-0003.

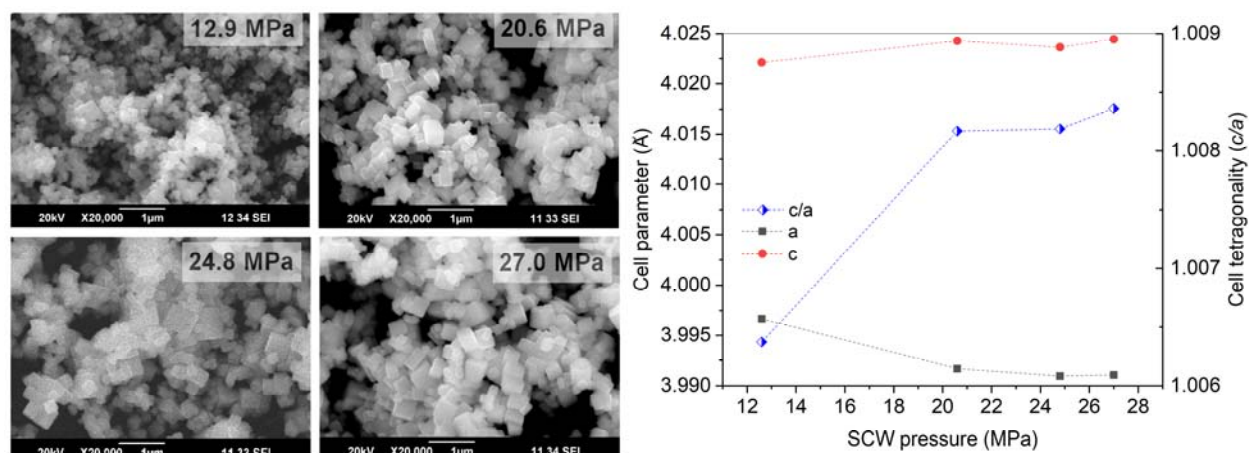


Figure 1. Properties of barium titanate synthesized at different water fluid pressure

References

1. Buscaglia V., Buscaglia M.T., Canu G. BaTiO₃-Based Ceramics: Fundamentals, Properties and Applications. Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses, 2021, V. 3, p. 311-344.
2. Kholodkova A.A., Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Muravieva G.P. Crystalline barium titanate synthesized in sub- and supercritical water. J. Supercritical Fluids, 2016, V.117, p. 194-202.
3. Kholodkova A.A., Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Smirnov A.D., Ponomarev S.G., Fionov A.S., Kolesov V.V. Solid state synthesis of barium titanate in air and in supercritical water: Properties of powder and ceramics. Ceram. Int., 2019, V. 45 (17 B), p. 23050-23060.
4. Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Kholodkova A.A., Muravieva G.P., Rybalchenko V.V. Recrystallization of fine-crystalline barium titanate in low-density water medium. J. Supercritical Fluids, 2020, V.159, p. 104771-104771.
5. Hoshina T. Size effect of barium titanate: fine particles and ceramics. J. Ceram. Soc. Jap. 2013, V. 121 (1410), p. 156-161.

ИНТЕГРИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ПРОЦЕСС
ЭКСТРАКЦИИ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДОЙ

Павлова Л.В., Платонов И.А., Пудовкина С.А.

Самарский университет, Самара, Россия

lora-pavlova@mail.ru

Эмульсии широко распространены в нашей повседневной жизни. Большинство косметических средств и некоторые формы лекарственных препаратов являются эмульсиями, дисперсионной средой которых является вода.

В настоящей работе мы хотим предложить метод объединения нескольких стадий создания основы для парфюмерно-косметической продукции во время проведения процесса субкритической экстракции. Как правило, в состав основы парфюмерно-косметической продукции входят вода, глицерин, цетеариловый спирт, а также стабилизаторы эмульсии, консерванты. Действующие вещества могут быть различны, в зависимости от назначения средства.

Опыт показывает [1], что после динамической экстракции субкритической водой, на выходе из экстрактора, получают дисперсные системы, стабильность которых зависит от рН среды, условий хранения. Если в экстрактор одновременно с растительным сырьем добавить твердые составляющие, такие как цетеариловый спирт в качестве эмульгатора, а также стабилизаторы, а жидкие - воду, глицерин и этиловый спирт (консервант) смешать и использовать в качестве экстрагента, то на выходе мы можем получить уже готовый продукт.

Экспериментальным методом оценили эффективность растворения цетеарилового спирта при помещении его гранул в ту часть экстрактора, откуда вели подачу экстрагента, а также при распределении по всему объему экстрактора с перемешиванием с растительным сырьем и антислеживающим агентом. Сравнение количества цетеарилового спирта в объединенных пробах, показало, что растворение эмульгатора наиболее эффективно происходит в случае распределения по всему объему экстрактора. Оптимальная добавка цетеарилового спирта в экстрактор составляет 5 % от общего объема экстрактора, в нашем случае – 1 г. Дальнейшее увеличение содержания цетеарилового спирта в экстракторе не приводит к увеличению его содержанию в экстракте. Установлено, что цетеариловый спирт начинает детектироваться только после 20 см^3 пропущенного экстрагента при объеме экстрактора 20 см^3 , скорости потока $1,7 \text{ см}^3/\text{мин}$.

При введении в экстрактор компонентов, которые при стандартных условиях представляют собой твердые вещества, создает ряд трудностей, устранение которых требует модификации оборудования для динамической экстракции: установка более мощного насоса, снабжение выходной линии экстрактора термостатом или дополнительной теплоизоляцией для предотвращения кристаллизации компонентов на стенках капилляров.

В качестве источника действующих веществ рассматривали семя льна, семя подсолнечника, а также растительное сырье ромашки, прополис. Наилучшие показатели по физическим параметрам смеси были получены для комбинации семя льна - ромашка аптечная, с содержанием 50% этанола в экстрагенте. Введение модифицирующих добавок в экстрагент не влияет на максимум извлечения веществ, который совпадает с моментом появления цетеарилового спирта в экстракте.

Эксперимент показал, что на выходе из экстрактора возможно получить желеобразный продукт, который можно использовать в качестве готового косметического продукта. Следовательно, возможно интегрирование технологического этапа смешения компонентов в стадию получения экстракта в субкритических условиях.

PROCESS TECHNOLOGY INTEGRATION IN SUBCRITICAL WATER EXTRACTION

Pavlova L.V., Platonov I.A., Pudovkina S.A.

Samara University, Samara, Russia

lora-pavlova@mail.ru

Emulsions are widespread in our daily lives. The large amount of cosmetics and some forms of drugs are emulsions, in which dispersion field is water.

In our work, we want to propose a method, which combines several stages of creating a base for perfumery and cosmetic products during the subcritical extraction process. As a rule, the base composition of perfume and cosmetic products includes water, glycerin, cetearyl alcohol, as well as emulsion stabilizers, preservatives. The active ingredients may differ depending on the purpose of the product.

Experience shows [1] that dynamic subcritical water extraction helps in obtaining dispersion system, the stability of which depends on the pH of the field and storage conditions. If we simultaneously add to the extractor the plant raw materials, solid components, such as cetearyl alcohol as an emulsifier, as well as stabilizers, and use as an extractant a mixture of water, glycerol and ethyl alcohol (preservative), then, at the end of the process we can get an off-the-shelf product.

The effectiveness of dissolving cetearyl alcohol was evaluated by an experimental method: after placing its granules in the part of the extractor from which the extractant was supplied, and placing it in the whole extractor volume with plant raw materials and an anti-curing agent. Comparison of the amount of cetearyl alcohol in the combined samples showed that dissolution of the emulsifier is more effective in the case of distribution throughout the extractor. The most effective cetearyl alcohol addition is 5% of the total volume of the extractor, in our case – 1 g. A further increase of cetearyl alcohol content in the extractor does not lead to its content increase in the extract. It has been found that cetearyl alcohol can be detected only after passing 20 ml of extractant with an extractor volume of 20 ml and with a flow rate of 1.7 ml/min.

The addition of solid components under standard condition into the extractor, creates a number of difficulties, the elimination of which requires modifying the equipment for dynamic extraction, such as installing a more powerful pump, supplying the extractor outlet line with a thermostat or additional thermal insulation to prevent components crystallization on the capillary walls.

As a source of active substances, flax seed, sunflower seed, as well as chamomile plant raw materials, propolis were considered. The best physical parameters of the mixture were

obtained for the combination of flax seed and pharmacy chamomile, containing 50% of ethanol in the extractant. The addition of modifying adgents to the extractant does not affect the maximum recovery of substances, which coincides the appearance of cetearyl alcohol in the extract.

The experiment showed that it is possible to obtain a jelly-like product at the extractor outlet that can be used as an off-the-shelf cosmetic product. Therefore, it is possible to integrate the component mixing step into the subcritical water extraction process technology.

1. [Павлова Л.В.](#), [Платонов И.А.](#), [Новикова Е.А.](#) Образование дисперсных систем из водных экстрактов плодов расторопши пятнистой // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2020. – Т.15, № 4. – С. 29-38.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОЙ РАЗВЕРТКИ СПЕКЛ-ПОЛЕЙ ДЛЯ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

Алонова М.В.¹, Ушакова Е.В.¹, Волчков С.С.¹, Зимняков Д.А.^{1,2}

1 – Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

2 – Институт проблем точной механики и управления РАН, 410028

alonova_marina@mail.ru

В работе представлен метод экспериментального исследования развития аморфной пены D,L-полилактида, полученной при насыщении полимера сверхкритическим флюидом диоксида углерода при сбросе давления. Морфологические особенности полученных высокопористых полимерных матриц зависят от условий синтеза. Контроль структуры расширяющейся пены в процессе создания – сложная задача. Применение технологии сверхкритического флюидного вспенивания (СКФВ) полимеров имеет весьма широкие области в материаловедении, регенеративной медицине и других направлениях [1-4].

В данной работе предлагается бесконтактный метод исследования, основанный на регистрации и анализе изменяющихся спекл-полей, которые формируются при динамическом рассеянии света в расширяющихся полилактидных пенах. На рисунке 1 представлен участок пространственно-временной развертки спекл-поля, полученной при вспенивании полилактида с начального давления 8Мпа и скоростью сброса давления 30кПа/с.

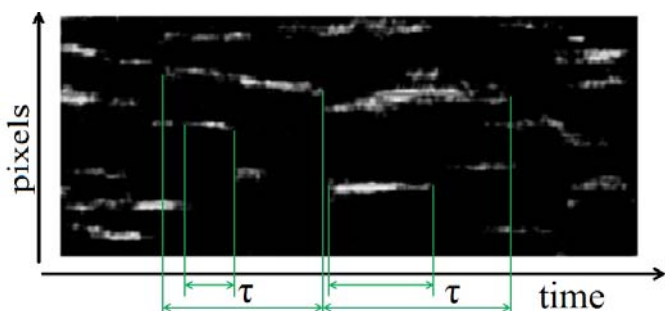


Рис.1. Определение времени жизни спеклов τ с помощью пространственно-временных разверток спекл-полей.

Пространственно-временная развертка зарегистрированных спекл-полей в выбранной области демонстрирует динамику спеклов. Обнаружена связь между особенностями пространственно-временной развертки спекл-полей и условиями вспенивания полилактида. Флуктуации интенсивности рассеянного лазерного излучения в процессе расширения пены анализируются с помощью усредненных по ансамблю значений времени жизни спеклов в пределах бегущего окна во временной области.

Выявлена связь среднего времени жизни спеклов с текущим объемом пены и скоростью изменения объема пены (рисунок 2).

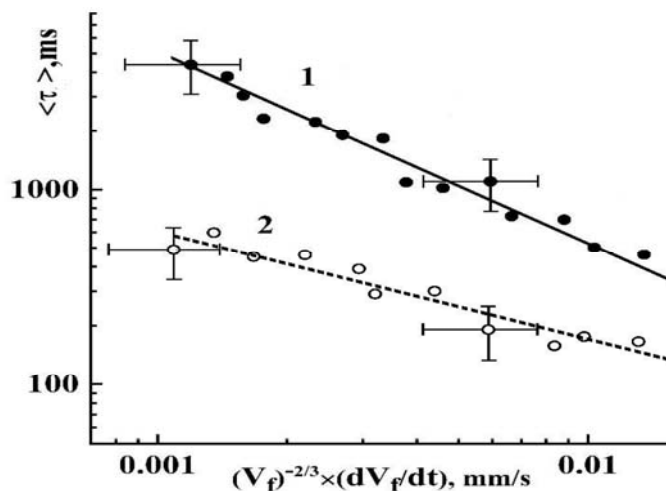


Рис. 2. Связь средних значений времени жизни спеклов с текущим объемом пены и скоростью изменения объема пены для режимов медленного (1) и быстрого (2) сброса давления (точки – экспериментальные значения, линии – аппроксимация)

Обнаружено, что в отличие от обычно используемого корреляционного времени флуктуаций интенсивности, значения среднего времени жизни спеклов не зависят от типа динамики фазовых флуктуаций парциальных компонент рассеянного излучения. Это позволяет связать время жизни спеклов с микроскопической подвижностью межфазных границ в пене и структурой формируемой полимерной матрицы.

Литература:

- [1] Zimnyakov D. et al. Speckle-based sensing of microscopic dynamics in expanding polymer foams: Application of the stacked speckle history technique //Sensors. – 2021. – Т. 21. – №. 20. – С. 6701.
- [2] 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. – Т. 61. – С. 175-190.
- [3] White L. J. et al. The effect of processing variables on morphological and mechanical properties of supercritical CO₂ foamed scaffolds for tissue engineering //Acta biomaterialia. – 2012. – Т. 8. – №. 1. – С. 61-71.
- [4] Zimnyakov D. et al. Extreme foaming modes for SCF-plasticized polylactides: Quasi-adiabatic and quasi-isothermal foam expansion //Polymers. – 2020. – Т. 12. – №. 5. – С. 1055.

THE SPECKLE HISTORY MAP METHOD FOR DIAGNOSTICS OF THE STRUCTURE OF
FOAMED POLYMERS

Alonova M.V.¹, Ushakova E.V.¹, Volchkov S.S.¹, Zimnyakov D.A.^{1,2}

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

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

alonova_marina@mail.ru

The paper presents a method for experimental study of the development of amorphous D,L-poly lactide foam obtained by saturation of the polymer with carbon dioxide supercritical fluid during pressure release. The morphological features of the obtained highly porous polymer matrices depend on the synthesis conditions. Controlling the structure of an expanding foam during creation is a difficult task. The application of the technology of supercritical fluid foaming (SCF) of polymers has very wide areas in materials science, regenerative medicine and other areas [1–4].

In this paper, we propose a non-contact research method based on the registration and analysis of changing speckle fields, which are formed during dynamic light scattering in expanding polylactide foams. Figure 1 shows a section of the space-time sweep of the speckle field obtained by foaming polylactide with an initial pressure of 8 MPa and a pressure release rate of 30 kPa/s.

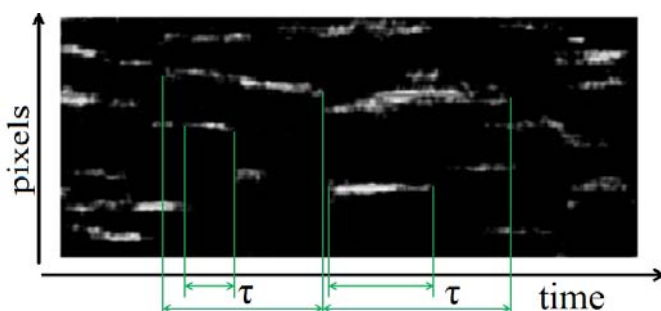


Fig.1. Determination of the lifetime of speckles τ using spatiotemporal sweeps of speckle fields.

The spatiotemporal unfolding of the registered speckle fields in the selected area demonstrates the speckle dynamics. A relation has been found between the features of the spatiotemporal sweep of speckle fields and the conditions of polylactide foaming. The intensity fluctuations of the scattered laser radiation during foam expansion are analyzed using ensemble-averaged speckle lifetimes within a running window in the time domain. The relationship between the average lifetime of speckles and the current volume of foam and the rate of change in the volume of foam was revealed (Figure 2).

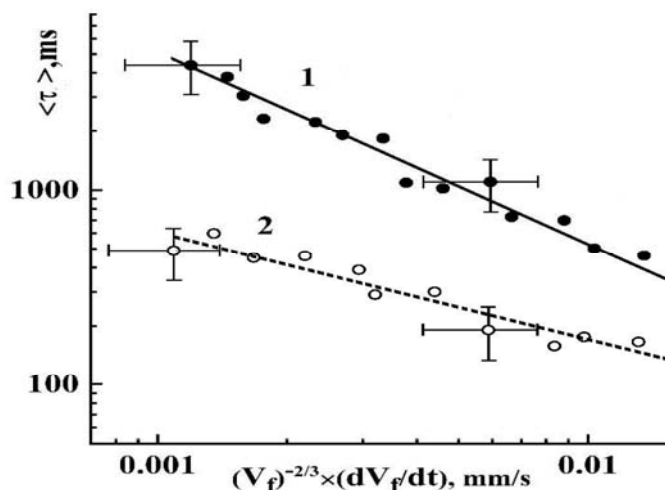


Fig. 2. Correlation between the average values of the speckle lifetime and the current volume of foam and the rate of change of the foam volume for slow (1) and fast (2) pressure release modes (dots are experimental values, lines are approximations)

It is found that, in contrast to the commonly used correlation time of intensity fluctuations, the values of the average lifetime of speckles do not depend on the type of dynamics of phase fluctuations of the partial components of the scattered radiation. This makes it possible to relate the lifetime of speckles to the microscopic mobility of interfacial boundaries in the foam and the structure of the formed polymer matrix.

References:

[1] Zimnyakov D. et al. Speckle-based sensing of microscopic dynamics in expanding polymer foams: Application of the stacked speckle history technique //Sensors. – 2021. – T. 21. – №. 20. – C. 6701.

[2] 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. – T. 61. – C. 175-190.

[3] White L. J. et al. The effect of processing variables on morphological and mechanical properties of supercritical CO₂ foamed scaffolds for tissue engineering //Acta biomaterialia. – 2012. – T. 8. – №. 1. – C. 61-71.

[4] Zimnyakov D. et al. Extreme foaming modes for SCF-plasticized polylactides: Quasi-adiabatic and quasi-isothermal foam expansion //Polymers. – 2020. – T. 12. – №. 5. – C. 1055.

СТ-8

ФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ ДИАГНОСТИКА ЭВОЛЮЦИИ ДОПИРОВАННЫХ ЛАЗЕРНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ В ПРОЦЕССЕ СКФ ВСПЕНИВАНИЯ

Волчков С.С.¹, Алонова М.В.¹, Ушакова Е.В.¹, Михайлов И.Н.^{1,2}, Зимняков Д.А.^{1,3}

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

²*Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Саратов, Россия*

³*Институт проблем точной механики и управления РАН, Саратов, Россия*

volchkov93@bk.ru

Матрицы на основе синтетических и биологических материалов являются перспективными платформами для различных биомедицинских применений. Допирование полимерных матриц комплексами «рассеиватель + лазерный краситель» открывает новые диагностические возможности: анализ флуоресцирующих свойств формируемых композитов и создание новых методов оптической диагностики, применимых как в процессе синтеза, так и при последующей структурной характеристике синтезированных матриц. Также представляет интерес исследование эффекта стохастической лазерной генерации в подобных системах. Одним из возможных подходов для синтеза подобных высокопористых матриц является вспенивание пластифицированного полимера при декомпрессии пластифицирующего сверхкритического агента (диоксида углерода). В качестве средства контроля эволюции пены внутри реактора применяется камера с высокой разрешающей способностью, реализующая фронтальную или торцевую видеосъемку. Дополнительным источником информации может являться регистрация флуоресцентного сигнала с помощью оптоволоконного патч-корда, связанного с портативным спектрометром при облучении пены лазерным излучением в полосе поглощения красителя.

В работе рассмотрена интеграция подобного оптического блока в лабораторную систему для СКФ вспенивания полимеров. В качестве исследуемого вспениваемого полимера использован D, L полилактид (продукт PURASORB DL 04 # 26680-10-4 Corbion Purac), допированный лазерным красителем (родамин 6Ж) в комплексе с наночастицами анатаза TiO₂ (продукт SigmaAldrich #637254).

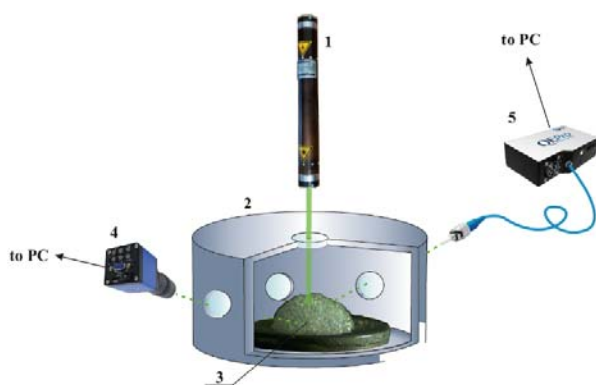


Рис. 1 – Схема экспериментальной установки. 1 – непрерывный лазер с $\lambda = 532$ нм; 2 – реактор высокого давления; 3 – образец; 4 – КМОП камера (Eakins); 5 – спектрометр (Ocean Optics QE65000) + оптоволоконный патч-корд (Ocean Optics P-100-2-UV-VIS).

Декомпрессия проводилась по близкому к линейному закону в течении 600 секунд с исходного давления 93 бар, температура внутри реактора устанавливалась 40 ± 1 °С. Текущие значения объема формируемой пены рассчитывались по регистрируемым с помощью КМОП камеры изображениям на различных стадиях вспенивания.

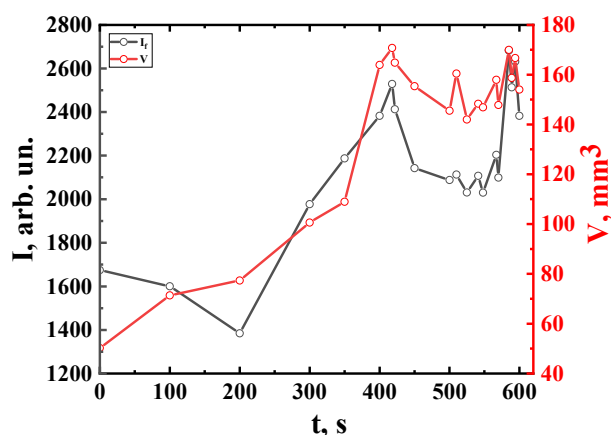


Рис. 2 – Зависимости интенсивности флуоресценции и объема пены, полученные при СКФ вспенивании полилактида, допированного родамином БЖ и наночастицами диоксида титана.

Рассмотренная методика диагностики эволюции флуоресцентных пен полилактида при СКФ вспенивании позволяет установить высокую корреляцию между текущим объемом и регистрируемой интенсивностью флуоресценции образцов на участке после 300 секунд от начала сброса давления. Это предположительно обусловлено сменой режима переноса индуцированного флуоресцентного излучения в объеме формируемой пены (от малократного рассеяния до 300 секунд до близкого к диффузионному после 300 секунд). В последнем случае также существенен вклад волноводного режима распространения излучения в стенках формируемых пор. Предлагаемый подход к флуоресцентному анализу СКФ-вспенивания полимерных пен позволяет получить дополнительную информацию о динамике полимерных пен в процессе СКФ-вспенивания.

FLUORESCENCE DIAGNOSTICS OF THE EVOLUTION OF LASER-DYE-DOPED
POLYMER MATRICES IN THE PROCESS OF SCF FOAMING

Volchkov S.S.¹, Alonova M.V.¹, Ushakova E.V.¹, Mikhailov I.N.^{1,2}, Zimnyakov D.A.^{1,3}

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

²*Institute of Radioengineering and Electronics, Saratov, Russia*

³*Precision Mechanics and Control Institute of RAS, Saratov, Russia*

volchkov93@bk.ru

Matrices based on synthetic and biological materials are promising platforms for various biomedical applications. Doping of polymer matrices with diffuser + laser dye complexes opens up new diagnostic possibilities: analysis of the fluorescent properties of formed composites and the creation of new optical diagnostic methods applicable both in the synthesis process and in the subsequent structural characterization of the synthesized matrices. It is also of interest to study the effect of stochastic laser generation in such systems. One of the possible approaches for the synthesis of such highly porous matrices is the foaming of the plasticized polymer during the decompression of the plasticizing supercritical agent (carbon dioxide). As a means of monitoring the evolution of foam inside the reactor, a high-resolution camera is used, which realizes frontal or end video recording. An additional source of information can be the registration of a fluorescent signal using a fiber-optic patch cord connected to a portable spectrometer when the foam is irradiated with laser radiation in the absorption band of the dye.

The paper considers the integration of such an optical unit into a laboratory system for SCF polymer foaming. D, L polylactide (PURASORB DL 04 # 26680-10-4 Corbion Purac) doped with a laser dye (rhodamine 6G) in a complex with anatase TiO₂ nanoparticles (SigmaAldrich #637254) was used as the foamable polymer under study.

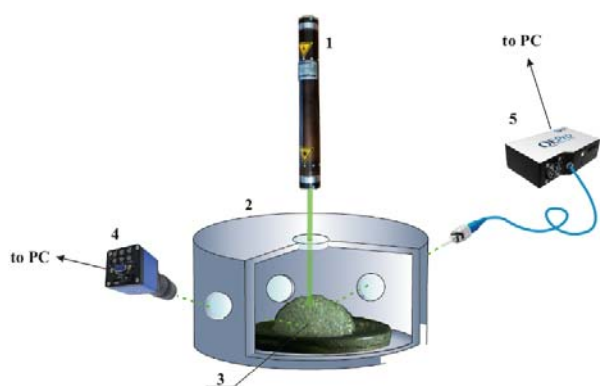


Fig. 1 - Scheme of the experimental setup. 1 – cw laser with $\lambda = 532 \text{ nm}$; 2 – high pressure reactor; 3 - sample; 4 – CMOS camera (Eakins); 5 – spectrometer (Ocean Optics QE65000) + fiber optic patch cord (Ocean Optics P-100-2-UV-VIS).

Decompression was carried out according to a close to linear law for 600 seconds from an initial pressure of 93 bar, the temperature inside the reactor was set at 40 ± 1 °C. The current values of the volume of the formed foam were calculated from the images recorded by the CMOS camera at various stages of foaming.

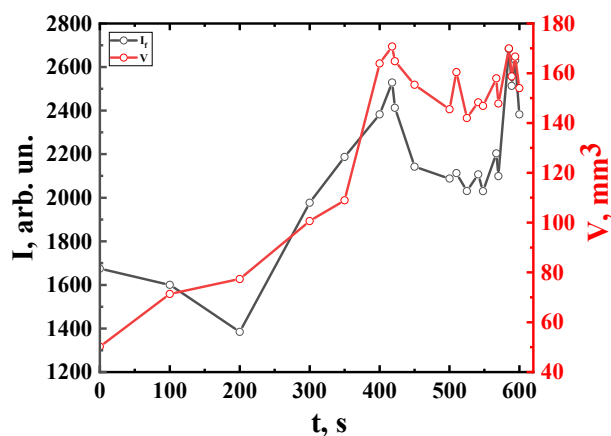


Fig. 2 - Dependences of fluorescence intensity and foam volume obtained during SCF foaming of polylactide doped with rhodamine 6G and titanium dioxide nanoparticles.

The considered technique for diagnosing the evolution of fluorescent polylactide foams during SCF foaming makes it possible to establish a high correlation between the current volume and the recorded fluorescence intensity of the samples in the area after 300 seconds from the start of depressurization. This is presumably due to a change in the mode of transfer of induced fluorescent radiation in the volume of the formed foam (from small scattering up to 300 seconds to close to diffusion after 300 seconds). In the latter case, the contribution of the waveguide regime of radiation propagation in the walls of the formed pores is also significant. The proposed approach to the fluorescent analysis of SCF foaming of polymer foams provides additional information on the dynamics of polymer foams during SCF foaming.

АНАЛИЗ ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫХ РАЗВЕРТОК ФЛУКТУАЦИЙ
ИНТЕНСИВНОСТИ РАССЕЯННОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В СКФ-СИНТЕЗЕ
БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

Ушакова Е.В.¹, Алонова М.В.¹, Волчков С.С.¹, Зимняков Д.А.^{1,2}

1 – Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,
410054

2 – Институт проблем точной механики и управления РАН, 410028

Katushakova96@yandex.ru

Рассматривается метод фурье-анализа флуктуаций интенсивности рассеянного лазерного излучения как диагностический подход для изучения особенностей динамики формирования высокопористых полимерных матриц с использованием сверхкритического флюидного вспенивания. Метод основан на формировании и последующем фурье-анализе пространственно-временных разверток динамических спекл-полей [1-4], образующихся при рассеянии лазерного излучения в синтезируемой полимерной пене. Исследовались образцы вспениваемого полилактида, предварительно пластифицированного в атмосфере субкритического/сверхкритического диоксида углерода. Выявлена корреляция между особенностями фурье-образов пространственно-временных разверток и условиями вспенивания полилактида (в частности, скоростью сброса давления при вспенивании).

Последовательность спекл-модулированных изображений (кадров) трансформируется в единое изображение путем выделения заданной строки или столбца из каждого кадра и объединения их в порядке возрастания номеров кадров (рисунок 1).

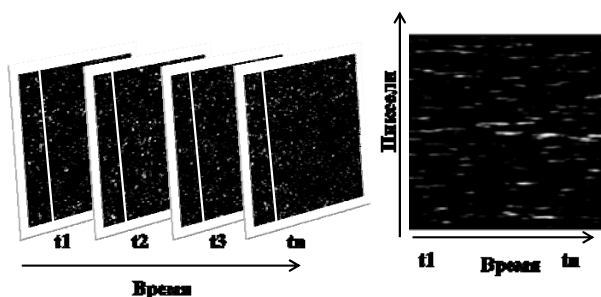


Рис. 1. Пример получения пространственно-временной развертки.

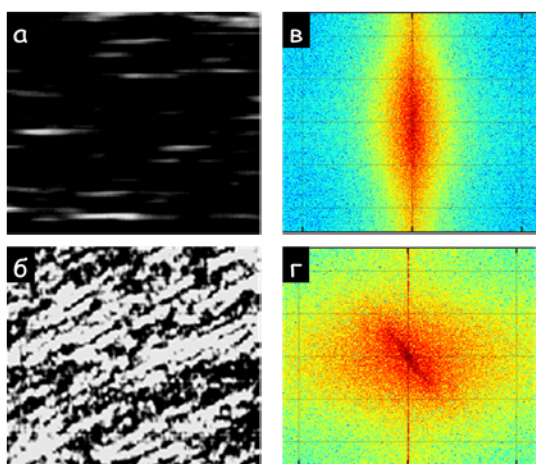


Рис.2. Пространственно-временные развертки (а, б) и фурье-образы (в, г) для быстрого (а, в) и медленного (б, г) сброса давления в реакторе.

Предложенный метод фурье-анализа пространственно-временных разверток спекл-полей демонстрирует чувствительность к динамике формирования структуры зондируемых сред, что позволяет рекомендовать его для бесконтактного мониторинга процессов формирования структуры высокопористых полимерных матриц.

Литература:

- [1] Duncan D. D., Kirkpatrick S. J. Processing algorithms for tracking speckle shifts in optical elastography of biological tissues //Journal of Biomedical Optics. – 2001. – Т. 6. – №. 4. – С. 418-426.
- [2] Briers D. et al. Laser speckle contrast imaging: theoretical and practical limitations //Journal of biomedical optics. – 2013. – Т. 18. – №. 6. – С. 066018-066018.
- [3] Zimnyakov D. et al. Speckle-based sensing of microscopic dynamics in expanding polymer foams: Application of the stacked speckle history technique //Sensors. – 2021. – Т. 21. – №. 20. – С. 6701.
- [4] Zimnyakov D. et al. Dynamic Light Scattering by Foamed Polymers during Preparation of Scaffold Prototypes: Events Statistics Analysis versus Evaluation of Correlation Time in Data Interpretation //Photonics. – MDPI, 2021. – Т. 8. – №. 12. – С. 549.

ANALYSIS OF SPATIOTEMPORAL PATTERNS OF SCATTERED LASER INTENSITY
FLUCTUATIONS IN SCF FUSION OF BIOCOMPATIBLE POLYMER MATRICES

Ushakova E.V.¹, Alonova M.V.¹, Volchkov S.S.¹, Zimnyakov D.A.^{1,2}

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

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

Katushakova96@yandex.ru

We consider the method of Fourier analysis of fluctuations of intensity of scattered laser radiation as a diagnostic approach to study the features of the dynamics of formation of highly porous polymer matrices using supercritical fluidic foaming. The method is based on the formation and subsequent Fourier analysis of spatiotemporal sweeps of dynamic speckle fields [1-4], formed by laser radiation scattering in the synthesized polymer foam. Samples of foamed polylactide pre-plasticized in an atmosphere of subcritical/supercritical carbon dioxide were studied. The correlation between the features of Fourier patterns of spatiotemporal sweeps and the conditions of polylactide foaming (in particular, the rate of pressure release during foaming) was revealed.

A sequence of speckle-modulated images (frames) is transformed into a single image by selecting a given row or column from each frame and combining them in ascending order of frame numbers (Figure 1).

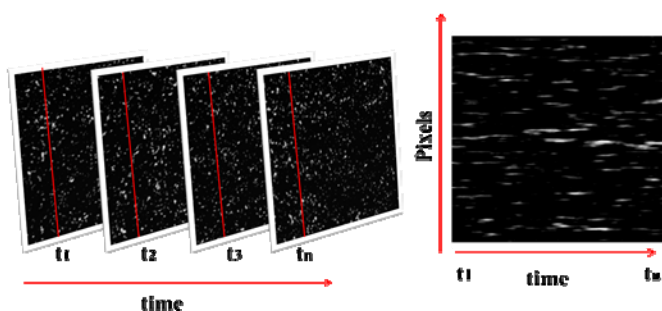


Fig.1. Example of obtaining a speckle history map.

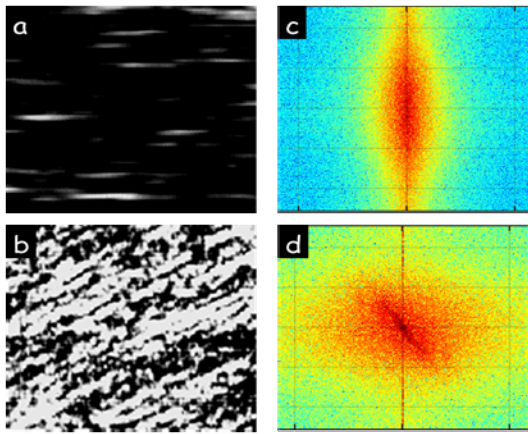


Fig.2. Space-time sweeps (a, b) and Fourier images (c, d) for rapid (a, c) and slow (b, d) depressurization.

The proposed method of Fourier analysis of spatiotemporal sweeps of speckle-fields demonstrates sensitivity to the dynamics of structure formation of probed media, which allows us to recommend it for non-contact monitoring of structure formation processes of highly porous polymer matrices.

References:

- [1] Duncan D. D., Kirkpatrick S. J. Processing algorithms for tracking speckle shifts in optical elastography of biological tissues //Journal of Biomedical Optics. – 2001. – T. 6. – №. 4. – C. 418-426.
- [2] Briers D. et al. Laser speckle contrast imaging: theoretical and practical limitations //Journal of biomedical optics. – 2013. – T. 18. – №. 6. – C. 066018-066018.
- [3] Zimnyakov D. et al. Speckle-based sensing of microscopic dynamics in expanding polymer foams: Application of the stacked speckle history technique //Sensors. – 2021. – T. 21. – №. 20. – C. 6701.
- [4] Zimnyakov D. et al. Dynamic Light Scattering by Foamed Polymers during Preparation of Scaffold Prototypes: Events Statistics Analysis versus Evaluation of Correlation Time in Data Interpretation //Photonics. – MDPI, 2021. – T. 8. – №. 12. – C. 549.

ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ N,N,N',N'-ТЕТРАОКТИЛ
ДИГЛИКОЛЬАМИДА И СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА В СРЕДЕ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Галкина О.И.^{1,2}, Костенко М.О.², Паренаго О.О.^{2,3}

¹ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва*

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

³ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва*

Alecka1@icloud.com

В связи с увеличивающимися темпами развития ядерной энергетики, а также с потребностями современной промышленности в редких металлах остро стоит задача в развитии экстракционных технологий, позволяющих проводить извлечение металлов из водных растворов, в том числе малой концентрации. Одним из перспективных методов извлечения металлов является твердофазная экстракция, которая по сравнению с жидкостной позволяет снизить количество отходов в виде органических растворителей, что особенно важно при работе с токсичными и радиоактивными металлами.

Известно, что для получения твердых экстрагентов (ТВЭКС) металлов применяются матрицы различной природы, в особенности органические полимеры и органо-неорганические композитные материалы [1,2]. Среди них можно выделить класс сверхсшитых сополимеров стирола и дивинилбензола, которые отличаются развитой поверхностью, механической прочностью и химической инертностью [3]. В свою очередь в качестве основного активного компонента ТВЭКС выступают различные типы хелатирующих агентов, которые тем или иным способом наносятся на поверхность матрицы и отвечают за образование комплекса с металлом и удерживание его на поверхности. В качестве хелатирующих агентов применяются множество классов соединений, таких как алкилфосфаты, краун-эфиры, дигликольамиды и пр. [2]

В настоящей работе рассматривается нанесение N,N,N',N'-тетраоктил дигликольамида (ТОДГА) в качестве хелатирующего агента на поверхность сверхсшитого полистирола (ССП) в среде сверхкритического (СК) диоксида углерода. ТОДГА является перспективным и в то же время достаточно хорошо изученным лигандом, позволяющим связывать такие металлы, как актиноиды, лантаноиды и др. в прочные комплексы [4]. Ранее были получены многообещающие результаты по импрегнации полимерных матриц ТОДГА в среде СК CO₂, которые показали возможности существенного увеличения

скорости проведения процесса и полного отказа от использования токсичных и огнеопасных органических растворителей [5]. Целью текущей работы было сравнение адсорбционных параметров ССП различных марок по отношению к ТОДГА, а также оценка эффективности ТВЭКС получаемых на основе таких материалов.

Измерение адсорбции ТОДГА на трех марках ССП (MN200, MN202, MN270) от компании Purolite (Великобритания) проводилось гравиметрическим методом. Образцы MN200 и MN202 показали высокие значения предельной адсорбции (более 0.3 г/г), в то время как значения адсорбции ТОДГА на MN270 не превышали 0.04 г/г. Помимо этого была проведена оценка влияния температуры и плотности среды на адсорбцию. На примере экстракции нитрата неодима из водного раствора было проведено сравнение характеристик ТВЭКС на основе MN200 и MN202.

Благодарности: авторы работы благодарят Цюрупу М. П. за предоставленные образцы ССП.

Список литературы:

- [1] S.A. Ansari, P.K. Mohapatra, A review on solid phase extraction of actinides and lanthanides with amide based extractants, *J. Chromatogr. A.* 1499 (2017) 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.03.035>.
- [2] T.J. Tranter, Solid-phase extraction technology for actinide and lanthanide separations in nuclear fuel reprocessing, in: *Adv. Sep. Tech. Nucl. Fuel Reprocess. Radioact. Waste Treat.*, Elsevier, 2011: pp. 377–413. <https://doi.org/10.1533/9780857092274.3.377>.
- [3] INEOS RAS, M.P. Tsyurupa, Z.K. Blinnikova, INEOS RAS, L.A. Pavlova, INEOS RAS, A.V. Pastukhov, INEOS RAS, V.A. Davankov, INEOS RAS, Hypercrosslinked polystyrene: half a century from a non-trivial idea to industrial implementation, *Lab. Prod.* 11 (2020) 86–96. <https://doi.org/10.32757/2619-0923.2020.1.11.86.96>.
- [4] S.A. Ansari, P.N. Pathak, V.K. Manchanda, M. Husain, A.K. Prasad, V.S. Parmar, N,N,N',N'-Tetraoctyl Diglycolamide (TODGA): A Promising Extractant for Actinide-Partitioning from High-Level Waste (HLW), *Solvent Extr. Ion Exch.* 23 (2005) 463–479. <https://doi.org/10.1081/SEI-200066296>.
- [5] M. Kostenko, O. Parenago, Adsorption of N,N,N',N'-Tetraoctyl Diglycolamide on Hypercrosslinked Polyesterene from a Supercritical Carbon Dioxide Medium, *Molecules.* 27 (2021) 31. <https://doi.org/10.3390/molecules27010031>.

SOLID-PHASE EXTRACTANTS BASED ON N,N,N',N'-TETRAOCTYL
DIGLICOLAMIDE AND HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE: PREPARATION
IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE MEDIUM

O.I. Galkina^{1,2}, M.O. Kostenko², O.O. Parenago^{2,3}

¹ *Lomonosov Moscow State University, Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, Moscow*

² *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS), Moscow*

³ *Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow*

Alecka1@icloud.com

Due to the increasing pace of development of nuclear energetics, as well as the needs of modern industry in rare metals, there is an acute problem in the development of extraction technologies that allow the extraction of metals from aqueous solutions, including those with low concentrations. One of the promising methods for extracting metals is solid-phase extraction, which, compared to liquid extraction, allows to reduce the amount of waste in the form of organic solvents, which is particularly important when working with toxic and radioactive metals.

It is known that to obtain solid-phase extractants (SPEs) of metals, matrices of various natures are used, in particular, organic polymers and organic-inorganic composite materials [1,2]. Among them, one can distinguish a class of hypercrosslinked copolymers of styrene and divinylbenzene, which exhibit a high surface area, mechanical strength, and chemical inertness [3]. In their turn, various types of chelating agents act as the main active component of SPEs. They are applied to the surface of the matrix in one way or another and are responsible for the formation of a complex with the metal and its retention on the surface. Many classes of compounds are used as chelating agents, such as alkyl phosphates, crown ethers, diglycolamides, etc. [2]

In this paper, we describe the deposition of N,N,N',N'-tetraoctyl diglycolamide (TODGA) as a chelating agent on the surface of hypercrosslinked polystyrene (HCP) in supercritical carbon dioxide (scCO₂). TODGA is a promising and, at the same time, well-studied ligand, which makes it possible to bind such metals as actinides, lanthanides, etc. into stable complexes [4]. Previously, promising results on the impregnation of TODGA polymer matrices in scCO₂ were obtained, which showed the possibility of a significant increase in the speed of the process and the complete rejection of toxic and flammable organic solvents [5]. The purpose of the present

work was to compare the adsorption parameters of TODGA on HCPs of different types, as well as to evaluate the effectiveness of these SPEs.

The measurement of TODGA adsorption on three HCPs: MN200, MN202 and MN270 (Purolite, Great Britain), was carried out by the gravimetric method. Samples MN200 and MN202 showed high values of saturation capacity (more than 0.3 g/g), while the values of TODGA adsorption on MN270 did not exceed 0.04 g/g. In addition, the influence of medium temperature and density on adsorption was evaluated. The characteristics of MN200 and MN202-based SPEs were compared under the case of neodymium nitrate extraction from an aqueous solution.

Acknowledgments: the authors of the paper express gratitude to M. P. Tsyurupa for providing the HCPs samples.

References:

- [1] S.A. Ansari, P.K. Mohapatra, A review on solid phase extraction of actinides and lanthanides with amide based extractants, *J. Chromatogr. A.* 1499 (2017) 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.03.035>.
- [2] T.J. Tranter, Solid-phase extraction technology for actinide and lanthanide separations in nuclear fuel reprocessing, in: *Adv. Sep. Tech. Nucl. Fuel Reprocess. Radioact. Waste Treat.*, Elsevier, 2011: pp. 377–413. <https://doi.org/10.1533/9780857092274.3.377>.
- [3] INEOS RAS, M.P. Tsyurupa, Z.K. Blinnikova, INEOS RAS, L.A. Pavlova, INEOS RAS, A.V. Pastukhov, INEOS RAS, V.A. Davankov, INEOS RAS, Hypercrosslinked polystyrene: half a century from a non-trivial idea to industrial implementation, *Lab. Prod.* 11 (2020) 86–96. <https://doi.org/10.32757/2619-0923.2020.1.11.86.96>.
- [4] S.A. Ansari, P.N. Pathak, V.K. Manchanda, M. Husain, A.K. Prasad, V.S. Parmar, N,N,N',N'-Tetraoctyl Diglycolamide (TODGA): A Promising Extractant for Actinide-Partitioning from High-Level Waste (HLW), *Solvent Extr. Ion Exch.* 23 (2005) 463–479. <https://doi.org/10.1081/SEI-200066296>.
- [5] M. Kostenko, O. Parenago, Adsorption of N,N,N',N'-Tetraoctyl Diglycolamide on Hypercrosslinked Polyesterene from a Supercritical Carbon Dioxide Medium, *Molecules.* 27 (2021) 31. <https://doi.org/10.3390/molecules27010031>.

МИКРОНИЗАЦИЯ УМИФЕНОВИРА МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧНОГО
АНТИСОЛЬВЕНТОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ОДНОФАЗНОЙ И ДВУХФАЗНОЙ СМЕСЕЙ
МЕТАНОЛ – CO₂

Новиков К.С.^{1,2}, Воробей А. М.¹, Зуев Я. И. И.¹, Паренаго О. О.^{1,3}

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

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

³ *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

prohorow.andu@yandex.ru

Сверхкритическое антисольвентное осаждение (SAS – Supercritical AntiSolvent precipitation) является одним из перспективных методов создания микро-, субмикро- и наночастиц. Многообразие параметров метода SAS потенциально даёт возможность направленно получать частицы с требуемым набором разнообразных характеристик, таких как морфология, степень кристалличности и распределение по размеру. Тем не менее, большое количество параметров метода SAS и их взаимосвязанность обуславливают определённую трудность процесса и слабую предсказуемость итогового результата. Характеристики частиц, получаемых методом SAS, напрямую задаются давлением, концентрацией растворённого микронизируемого вещества и другими параметрами.

Целью данной работы являлось исследование влияния параметров SAS на размер и морфологию получаемых частиц. Основное внимание было сосредоточено на термодинамических факторах, таких как фазовое равновесие, растворимость в системе растворитель – антирастворитель – растворённое вещество, где в качестве последнего выступал умифеновир.

Противовирусные препараты с содержанием умифеновира должны инициировать выработку интерферонов, а также стимулировать клеточный иммунитет, повышая устойчивость организма к инфекциям, в том числе и бактериальным. Они подавляют деятельность вируса, разрушают оболочку и препятствуют его воспроизводству. Одним из основных недостатков применения умифеновира считается плохая кинетика растворения в воде (а также и в целом, низкая растворимость в ней). По этой причине для умифеновира задача микронизации также имеет практическую значимость.

Была проведена микронизация методом SAS в однофазной и двухфазной областях системы метанол-СО₂-умифеновир, построена часть фазовой диаграммы умифеновир-метанол-СО₂ при 40 °С, исследовано влияние концентрации умифеновира на размер и морфологию осаждаемых частиц.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-23-00566. Исследования по сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазовому анализу выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

MICRONIZATION OF UMIFENOVIR BY SUPERCRITICAL ANTISOLVENT
PRECIPITATION FROM SINGLE – PHASE AND TWO - PHASE
DIMETHYLFORMAMIDE - CO₂ MIXTURES

Novikov K.S.^{1,2}, Vorobei A.M.¹., Zuev Ya.I.I.¹, Parenago O.O.^{1,3}

¹ *Laboratory of Supercritical Fluid Technologies, IGIC RAS, Moscow, Russia*

² *Lomonosov Moscow State University M. V. Lomonosov, Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, Moscow, Russia*

³ *Lomonosov Moscow State University, M. V. Lomonosov, Chemical faculty, Moscow, Russia*

prohorow.andy@yandex.ru

Supercritical AntiSolvent precipitation (SAS) is one of the promising methods for creating micro-, submicro- and nanoparticles. The variety of parameters of the SAS method potentially makes it possible to directionally obtain particles with the required set of various characteristics, such as morphology, degree of crystallinity and size distribution. Nevertheless, a large number of parameters of the SAS method and their interconnectedness cause a certain difficulty of the process and poor predictability of the final result. The characteristics of the particles obtained by the SAS method are directly determined by the pressure, the concentration of the dissolved micronized substance.

The purpose of this work was to study the influence of SAS parameters on the size and morphology of the resulting particles. The main attention was focused on thermodynamic factors, such as phase equilibrium, solubility in the solvent–anti–solvent -solute system, where umifenovir acted as the latter.

Antiviral drugs containing umifenovir should initiate the production of interferons, as well as stimulate cellular immunity, increasing the body's resistance to infections, including bacterial ones. They suppress the activity of the virus, destroy the shell and prevent its reproduction. One of the main disadvantages of using umifenovir is considered to be poor kinetics of dissolution in water (as well as, in general, low solubility in it). For this reason, the task of micronization is also of practical importance for umifenovir.

Micronization by the SAS method was carried out in the single-phase and two-phase regions of the methanol-CO₂-umifenovir system, a part of the umifenovir-methanol-CO₂ phase diagram was constructed at 40 °C, the effect of umifenovir concentration on the size and morphology of precipitated particles was investigated.

Acknowledgements: This work was supported by Russian Science Foundation, grant № 22-23-00566. The scanning electron microscopy and X-ray diffraction measurements were performed using shared experimental facilities supported by IGIC RAS state assignment.

СИНТЕЗ КРЕМНИЕВЫХ АЭРОГЕЛЕЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ И ИХ ДОПИРОВАНИЕ
МЕФЕНАМОВОЙ КИСЛОТОЙ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА
УГЛЕРОДА

Дышин А.А.¹, Кузьмиков М.С.^{1,2}, Торшинина Н.А.¹, Киселев М.Г.¹

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

² *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

e-mail: aad@isc-ras.ru

Одним из перспективных направлений развития функциональных материалов является создание носителей лекарственных соединений. Точечная доставка и пролонгированное действие, за счет контролируемого высвобождения соединения из структуры носителя, обуславливают преимущества данного способа введения. Наполнение носителей, как правило, происходит с использованием органических растворителей, повышая возможность негативных действий на лекарственное соединение, материал и организм.

Альтернативой существующим органическим системам выступают биосовместимые аэрогели. Данный класс материалов обладает развитой пористой структурой и высокими значениями удельной поверхности. В основе синтеза материала лежит золь-гель метод. В качестве прекурсора в работе использован тетраэтоксисилан (ТЭОС), проведение гидролиза и конденсации осуществлялось с помощью щелочного катализатора.

Соотношение: ТЭОС | этанол | вода | гидроксид аммония - 1 моль | 16,635 моль | 17,823 моль | 0,00874 моль.

Для ускорения процесса гелеобразования в работе также использовалась лимонная кислота. К вышеуказанному раствору добавлялся раствор лимонной кислоты в воде в соотношении 0,0107 моль | 9,603 моль соответственно. Через сутки к образцам добавлялся раствор гидроксида аммония в воде в соотношении 0,0197 моль | 1,876 моль соответственно. Время гелеобразования ~ 15 минут.

Полученные алкогели высушены с использованием сверхкритического диоксида углерода (скCO₂) при значениях температуры 40°C и давления 120 бар. Методика позволяет нивелировать действие капиллярных сил, сохраняя целостность развитой пористой структуры.

Образцы аэрогелей были импрегнированы мефенамовой кислотой - нестероидным противовоспалительным препаратом группы фенаматов. Процесс проведен также в среде скCO₂ при 350 барах и 100°C. Использование данного метода исключает необходимость

использования дополнительных растворителей, а соответственно, лишает метод вышеперечисленных недостатков.

Сверхкритическая сушка аэрогелей и их импрегнация были проведены с использованием уникальной научной установки (<http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/>) Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН) (Россия).

Импрегнированные аэрогели были исследованы с использованием методов колебательной спектроскопии, электронной микроскопии и рентгеновской спектроскопии. Результаты исследования обсуждаются в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 22-13-00257, 2022-2024).

SYNTHESIS OF SILICON-BASED AEROGELS BY THE SOL-GEL METHOD AND THEIR
DOPING WITH MEPHENAMIC ACID IN A SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE
MEDIUM

Dyshin A.A.¹, Kuzmikov M.S.^{1,2}, Torshinina N.A.¹, Kiselev M.G.¹

¹ *Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Ivanovo, Russia*

² *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*

e-mail: aad@isc-ras.ru

One of the promising directions in the development of functional materials is the creation of carriers for drugs. Targeted delivery and prolonged action, due to the controlled release of the compound from the structure of the carrier, determine the advantages of this method of administration. The filling of carriers usually occurs with the use of organic solvents, increasing the possibility of negative effects on the drug compound, material and the organism.

Biocompatible aerogels are an alternative to existing organic systems. This class of materials has a developed porous structure and high specific surface area. The synthesis of the material is based on the sol-gel method. Tetraethoxysilane (TEOS) was used as a precursor in the work, hydrolysis and condensation were carried out using an alkaline catalyst.

Ratio: TEOS | ethanol | water | ammonium hydroxide - 1 mol | 16.635 mol | 17.823 mol | 0.00874 mol.

Citric acid was also used to accelerate the gelation process. To the described samples was added a solution of citric acid in water in the ratio of 0.0107 mol | 9.603 mol, respectively. A day later, a solution of ammonium hydroxide in water was added to the samples in a ratio of 0.0197 mol | 1.876 mol, respectively. Gelation time ~ 15 minutes.

The resulting alcogels were dried using supercritical carbon dioxide (scCO₂) at a temperature of 40°C and a pressure of 120 bar. The technique allows leveling the action of capillary forces, while maintaining the integrity of the developed porous structure.

Aerogel samples were impregnated with mefenamic acid, a non-steroidal anti-inflammatory drug of the fenamate group. The process was also carried out in scCO₂ at 350 bar and 100°C. The use of this method eliminates the need to use additional solvents and deprives the method of the described disadvantages.

Supercritical drying of aerogels and their impregnation were performed using the molecular fluid spectroscopy facility (<http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/>) of G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (ISC RAS) (Russia).

The impregnated aerogels were studied using vibrational spectroscopy, electron

microscopy, and X-ray spectroscopy. The results of the study are discussed in the report.

This work was supported by the Russian Science Foundation (Russian Science Foundation No. 22-13-00257, 2022-2).

Т₁-Т₂ RRCOSY ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ КОМПОЗИТНЫХ
МАТЕРИАЛОВ В СРЕДЕ СК-CO₂

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

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

E-mail: vvs@isc-ras.ru

В настоящее время исследование процессов сорбции сверхкритического диоксида углерода (СК-CO₂) является важной актуальной задачей в области «зеленой химии» для подбора условий получения новых композитных материалов. Использование сверхкритических флюидных технологий является перспективным подходом для получения материалов с заданными свойствами. Однако, ввиду сложности данных процессов, на сегодняшний день не существует универсального инструмента для их изучения. В настоящей работе будет продемонстрирована перспективность эксперимента Т₁-Т₂ RRCOSY для исследования процессов сорбции на примере полиметилметакрилата (ПММА) и сверхкритического диоксида углерода. Подход, рассматриваемый в данной работе, основан на методах ЯМР спектроскопии и применяется для оценки характеристик сорбции полимерной матрицы в среде сверхкритического флюида (СКФ). Представленная методология позволяет не только количественно определить характеристики сорбции СК-CO₂ в полимерной матрице, но и наблюдать процесс набухания, протекающий параллельно [1].

По результатам, полученным в настоящей работе, можно заключить, что количество сорбированного СК-CO₂ в часовом масштабе составило 24.9 % по результатам эксперимента ЯМР ¹³C. В тоже время общее количество сорбированного CO₂ за все время согласно Т₁-Т₂ RRCOSY составляет 98.1%. Эксперимент Т₁-Т₂ RRCOSY зарекомендовал себя как перспективный подход при количественной оценке процессов сорбции СК-CO₂ в полимерной матрице. Эта методология может быть использована для разработки новых полимерных материалов на основе сверхкритических флюидов.

ЯМР эксперименты проведены с использованием уникальной научной установки (<http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/>) Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН) (Россия).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 22-23-00793, 2022-2023).

1. Sobornova V.V., Belov K.V., Dyshin A.A., Gurina D.L., Khodov I.A., Kiselev M.G. *Polymers* 2022. Vol. 14, № 23. P. 5332.

T₁-T₂ RRCOSY EXPERIMENT FOR INVESTIGATION OF SORPTION OF COMPOSITE MATERIALS IN SC-CO₂ ENVIRONMENT

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

E-mail: vvs@isc-ras.ru

At present, the study of the processes of sorption of supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) is an important topical task in the field of "green chemistry" for selecting the conditions for obtaining new polymeric materials. However, there are some limitations in the study of such processes, and therefore it is necessary to select a methodology for each polymer material separately. In this work, we demonstrate the promise of the T₁-T₂ RRCOSY experiment for studying sorption processes using the example of poly(methylmethacrylate) (PMMA) and supercritical carbon dioxide (SC-CO₂).

The approach considered in this paper is based on NMR spectroscopy methods and is used to evaluate the characteristics of a polymer matrix in a supercritical fluid (SCF) medium. SCF technologies are a promising environment for sorption of medicinal compounds by polymeric materials in order to create such medical materials. The methodology presented in this work makes it possible not only to measure the characteristics of SC-CO₂ sorption in a polymer matrix, but also to observe the swelling process that occurs in parallel with sorption [1].

Based on the results obtained in this work, it can be concluded that the amount of adsorbed SC-CO₂ on an hourly scale was 24.9 % according to the results of the ¹³C NMR experiment. At the same time, the total amount of sorbed CO₂ for the entire time, according to RRCOSY, is 98.1%. The T₁-T₂ RRCOSY experiment proved to be a promising approach for the quantitative evaluation of SC-CO₂ sorption processes in a polymer matrix. This methodology could be used to develop new polymeric materials based on supercritical fluids .

The NMR spectroscopy experiment was performed using the molecular fluid spectroscopy facility (<http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/>) of G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (ISC RAS) (Russia).

This work was supported by the Russian Science Foundation (Russian Science Foundation No. 22-23-00793, 2022-2023).

1. Sobornova V.V., Belov K.V., Dyshin A.A., Gurina D.L., Khodov I.A., Kiselev M.G. *Polymers* 2022. Vol. 14, № 23. P. 5332.

ПЕРСПЕКТИВА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СК-CO₂ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОЛЬВАТОМОРФОВ
АРБИДОЛАЭвентова В.А.^{1,2}, Белов К.В.², Ходов И.А.², Киселев М.Г.²¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия²Институт химии растворов им. Крестова Российской академии наук, Иваново, РоссияE-mail: vae@isc-ras.ru

Понимание основ зарождения кристаллов в насыщенных растворах важно для прогнозирования биодоступности и описания зарождения полиморфных форм. В определенных случаях соединение может находиться в одной полиморфной форме, но при этом иметь несколько сольватов в различных кристаллических формах, в зависимости от среды. В представленной работе сообщается об анализе конформаций арбидола в двух растворителях различной полярности — дейтерированный хлороформ и диметилсульфоксид при 25 °С, используя метод 2D NOESY.

Арбидол имеет различные сольватные формы в зависимости от молекулярной конформации. Совместное использование методов ЯМР и данных рентгеновских данных позволило установить соотношение конформеров арбидола в CDCl₃ и ДМСО-d₆ (Рис.1).

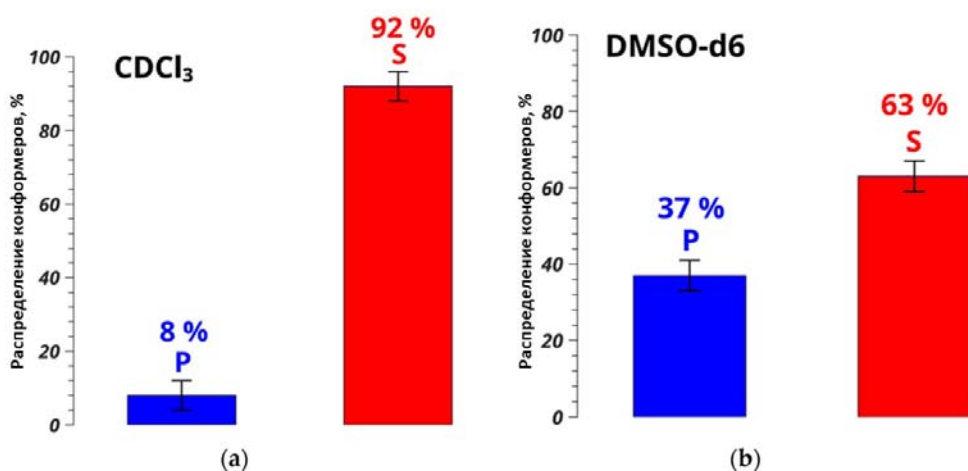


Рис. 1. Распределение конформеров умифеновира в CDCl₃ (a) и ДМСО-d₆(b) [1]

Получение полиморфных и сольватных форм зависит от преобладающей молекулярной конформации в растворе при сверхкритических параметрах состояния [2]. Поэтому разработка подходов к управлению конформационными ансамблями молекул в сверхкритическом растворителе очень важна. На основании этих данных возможны

дальнейшие исследования арбидола в СК-СО₂, результаты которых могут привести к получению активных фармацевтических ингредиентов с псевдополиморфизмом, что, несомненно, является важным в синтезе новых и перепрофилировании существующих фармацевтических препаратов.

ЯМР эксперименты проведены с использованием уникальной научной установки (<http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/>) Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН) (Россия).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 22-13-00257, 2022-2024)

1. Eventova V.A. et al. Conformational Screening of Arbidol Solvates: Investigation via 2D NOESY // *Pharmaceutics*. 2023. Vol. 15, № 1. P. 226.
2. Khodov I. et al. High-pressure NMR spectroscopy in studies of the conformational composition of small molecules in supercritical carbon dioxide // *J. Mol. Liq.* 2020. Vol. 309.

THE PERSPECTIVE OF USING SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE FOR OBTAINING
ARBIDOL SOLVATOMORPHS

Eventova V.A.^{1,2}, Belov K.V.², Khodov I.A.², Kiselev M.G.²

¹*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*

²*Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia*

E-mail: vae@isc-ras.ru

It is important to understand the fundamentals of crystal nucleation in saturated solutions in order to predict bioavailability and describe the nucleation of polymorphic forms. In certain cases, the compound may exist in one polymorphic form, but can also have several solvates in different crystalline forms, depending on the environment. This paper presents an analysis of arbidol conformations in two solvents of different polarity, deuterated chloroform and dimethyl sulfoxide, at 25°C using the 2D NOESY method.

Arbidol has various solvate forms that depend on its molecular conformation. The combined use of NMR methods and X-ray data enabled the establishment of the ratio of arbidol conformers in CDCl₃ and DMSO-d₆ (Fig. 1).

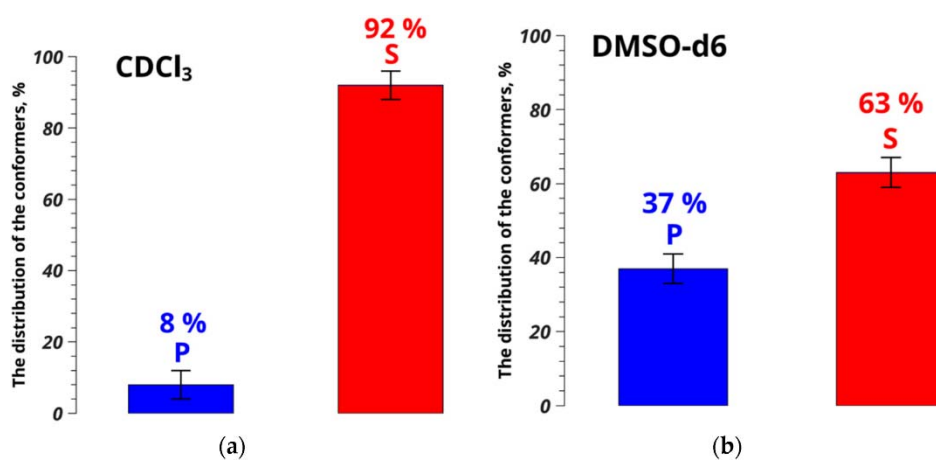


Figure 1. The distribution of umifenovir conformers in CDCl₃ and DMSO-d₆ should be examined [1]

Obtaining polymorphic and solvate forms is dependent on the predominant molecular conformation in solution at supercritical state parameters [2]. Therefore, it is very important to develop approaches to control the conformational ensembles of molecules in a supercritical solvent. Based on these data, further studies of arbidol in SC-CO₂ can be conducted, the results of which could lead to the production of active pharmaceutical ingredients with pseudopolymorphism, which is essential for the synthesis of new and reprofiling existing pharmaceuticals.

The NMR spectroscopy experiment was performed using the molecular fluid spectroscopy facility (<http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/>) of G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (ISC RAS) (Russia).

The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (RNF No. 22-13-00257, 2022-2024).

1. Eventova V.A. et al. Conformational Screening of Arbidol Solvates: Investigation via 2D NOESY // *Pharmaceutics*. 2023. Vol. 15, № 1. P. 226.
2. Khodov I.A. et al. High-pressure NMR spectroscopy in studies of the conformational composition of small molecules in supercritical carbon dioxide // *J. Mol. Liq.* 2020. Vol. 309.

СТ-15

КОНФОРМАЦИОННОЕ МНОГООБРАЗИЕ МЕФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ В
СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ

Ивлев Д.В., Киселев М.Г.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия*
dvi@isc-ras.ru

Большинство лекарственных соединений имеют низкую растворимость в воде. Из-за этого биодоступность лекарства сильно ограничена. Однако скорость растворения значительно возрастает в микронизированной форме. Поэтому очень важным направлением в современной фармацевтике является разработка хорошо растворимых форм лекарственных средств. Поскольку большинство лекарственных соединений используются в кристаллической форме, то их растворимость определяется полиморфизмом. Одной из характеристик полиморфизма является конформационное многообразие лекарственного соединения.

Мефенамовая кислота — нестероидный противовоспалительный препарат из группы фенаматов, который обладает обезболивающим, противовоспалительным и жаропонижающим действием, а мефенамовая кислота используется для лечения легкой и умеренной боли.

Нами было изучено конформационное многообразие мефенамовой кислоты. В работе было выполнено молекулярно-динамическое моделирование мефенамовой кислоты в сверхкритическом CO₂ при различных значениях параметров состояния. Моделирование проводилось с использованием силового поля GAFF. Для расчетов свободной энергии конформационных переходов был применен метод метадинамики. Он позволяет корректно рассчитать свободную энергию конформационных переходов между состояниями, которые разделены высокими энергетическими барьерами.

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

CONFORMATIONAL MANIFOLD OF MEFENAMIC ACID IN SUPERCRITICAL
CARBON DIOXIDE. MOLECULAR DYNAMIC SIMULATION

Ivlev D.V., Kiselev M.G.

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo,
Russia*

dvi@isc-ras.ru

Most medicinal compounds have low water solubility. Because of this, the bioavailability of the drug is severely limited. However, the dissolution rate is greatly increased in the micronized form. Therefore, a very important direction in modern pharmaceuticals is the development of highly soluble forms of drugs. Since most drug compounds are used in crystalline form, their solubility is determined by polymorphism. One of the characteristics of polymorphism is the conformational diversity of the drug compound.

Mefenamic acid is a non-steroidal anti-inflammatory drug from the fenamates group, which has analgesic, anti-inflammatory and antipyretic effects, and mefenamic acid is used to treat mild to moderate pain.

We studied the conformational manifold of mefenamic acid was studied in this work. Molecular dynamics modeling of mefenamic acid in supercritical CO₂ was performed for various values of state parameters. The simulation was carried out using the GAFF force field. The method of metadynamics was used to calculate the free energy of conformational transitions. This method allows to correctly calculate the free energy of conformational transitions between states that are separated by high energy barriers.

Acknowledgements This work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 22-13-00257).

ОЦЕНКА РАСТВОРИМОСТИ СОЕДИНЕНИЙ В СКСО₂: СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ НА
ОСНОВЕ ML И CDFT

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

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

*2 – Московский Институт Электроники и Математики им. А.Н. Тихонова,
Национальный Исследовательский Университет Высшая Школа Экономики, Россия
nikolaikalikin@gmail.com*

Знание растворимости соединений в сверхкритическом СО₂ (скСО₂) является неотъемлемым фактором для успешного проектирования технологических процессов в данной среде. В настоящее время для ускорения и упрощения процедуры определения растворимости используется ряд теоретических методов, в основе которых лежат различные модели: от уравнений состояния до машинного обучения. Учитывая удобство использования разработанных моделей, применительно к решению данной задачи все большее внимание уделяется внедрению методов машинного обучения (ML). В рамках данного исследования были разработаны ML модели для предсказания растворимости лекарственно подобных соединений в скСО₂. Исходный набор данных по растворимости, содержащий 4557 записей для 169 соединений, был взят из литературы [1]. ML модели были разработаны с использованием ряда дескрипторных и бездескрипторных методов (RFR, XGBoost, TransCNF), и нескольких пакетов для генерации дескрипторов (FCFP4, ISIDA, CDK, alvaDesc). Построение ML моделей проводилось в среде OCHEM [2]. При проведении перекрёстной проверки модели обучались с использованием двух подходов к разделению данных: «по соединениям» и «по точкам». В первом случае при перекрёстной проверке в каждой группе присутствовали данные для индивидуального соединения, а во втором данные по растворимости при разных параметрах состояния для одного и того же соединения могли попасть в разные группы.

В результате подход XGBoost/CDK продемонстрировал наилучшие статистические параметры для протокола разбиения данных «по точкам». Стоит, однако, отметить, что, не смотря на хорошее согласие результатов данной модели с литературными данными для аналогичных способов моделирования, фактически, она способна только интерполировать данные для уже имеющихся в исходном наборе соединений. В то время как модель на основе RFR с 60-тью дескрипторами пакета CDK и дополнительным учетом предсказанных температур плавления соединений, в рамках схемы разбиения «по соединениям» может с удовлетворительной точностью предсказывать растворимость ряда

лекарственных соединений [3]. Результаты расчета растворимости для того же набора соединений, используя разработанный подход на основе теории классического функционала плотности (сDFT) [4], продемонстрировали близкие статистические параметры к таковым, полученным при помощи RFR/CDK. Стоит, однако, отметить, что для использования подхода на основе сDFT необходимы входные параметры, однозначное определение которых представляет из себя непростую задачу. Помимо этого, не смотря на более высокую скорость расчета при использовании ML моделей, экстраполяция значений растворимости за границы области параметров состояния исходного набора данных отличается от экспериментально наблюдаемого поведения изотерм растворимости, в отличие от результатов, полученных в рамках подхода на основе сDFT. Одним из очевидных способов решения данной проблемы является сбор более масштабного набора экспериментальных данных по растворимости в широкой области параметров состояния.

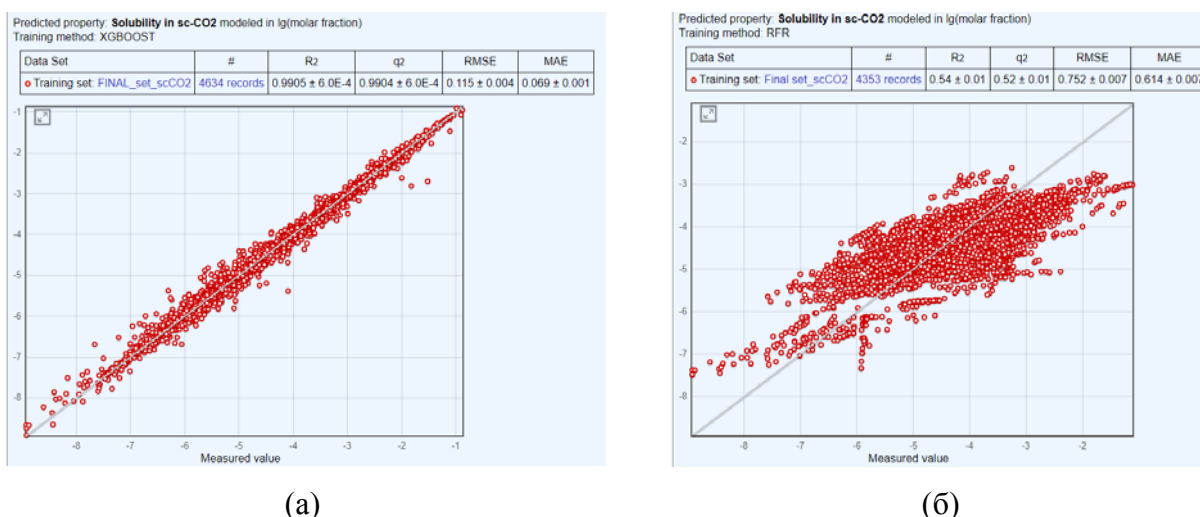


Рис. 1. Зависимость предсказанных значений растворимости от экспериментальных: результаты использования подхода XGboost/CDK для схемы разбиения «по точкам» (а) и подхода RFR/(MP+CDK) для схемы разбиения «по соединениям» (б).

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

Литература:

1. Euldji, I.; Si-Moussa, C.; Hamadache, M.; Benkortbi, O // Molecular Informatics. 2022. 41. 2200026.
2. Sushko I. et al. // Journal of computer-aided molecular design. 2011. 25. P. 533-554.
3. Rezaei, T. et.al. // Scientific Reports. 2022. 12. 1043.
4. Kalikin N. N. et al. //Fluid Phase Equilibria. 2021. 544. 113096.

**ESTIMATION OF COMPOUNDS SOLUBILITY IN SCCO₂: COMPARISON OF ML-
AND CDFT-BASED APPROACHES**

Kalikin N.N.^{1,2}, Makarov D.M.¹, Budkov Y.A.^{1,2}, Kiselev M.G.¹

1 – *G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Russia*

2 – *National Research University Higher School of Economics, Russia*

nikolaiKalikin@gmail.com

Knowledge of the solubility of compounds in supercritical CO₂ (scCO₂) is an essential factor for the successful design of technological processes in this medium. Currently, to expedite and simplify the procedure of solubility determination, a number of theoretical methods are used, based on various models ranging from equations of state to machine learning (ML). Given the convenience of using developed models, increasing attention is being paid to the application of machine learning methods in solving this problem. In this study, ML models were developed to predict the solubility of drug-like compounds in scCO₂. The original dataset on solubility, containing 4557 records for 169 compounds, was taken from the literature [1]. ML models were developed using a variety of descriptors-based and descriptors-free methods (RFR, XGBoost, TransCNF), and several packages for generating descriptors (FCFP4, ISIDA, CDK, alvaDesc). The construction of ML models was carried out using the OCHEM environment [2]. When conducting cross-validation, the models were trained using two approaches of data partitioning: "by compounds" and "by data-points". In the first case within the cross-validation procedure data for an individual compound were present in individual fold, while in the second case, solubility data at different state parameters for the same compound could be assigned to different folds.

As a result, the XGBoost/CDK approach demonstrated the best statistical parameters for the "data-point" splitting protocol of the original set. However, it should be noted that despite good agreement of the results of this model with literature data for similar modeling approaches, it is actually only able to interpolate data for the existing set of compounds from the source dataset. Meanwhile, a model based on RFR with 60 CDK descriptors and additional account of predicted melting temperatures of the compounds, within the "compound" splitting scheme, can predict the solubility of a series of drug compounds with satisfactory accuracy [3]. Solubility calculation results for the same set of compounds using a developed approach based on classical density functional theory (cDFT) [4] demonstrated statistical parameters close to those obtained with RFR/CDK. However, it should be noted that using the cDFT approach requires input parameters, the unambiguous determination of which is a difficult task. Despite the higher calculation speed when using ML models, extrapolation of solubility values beyond the state parameters range of

the original dataset differs from the experimentally observed behavior of solubility isotherms, unlike the results obtained using the cDFT approach. One of the obvious ways to solve this problem is to collect a more extensive set of experimental data on solubility in a wide range of state parameters.

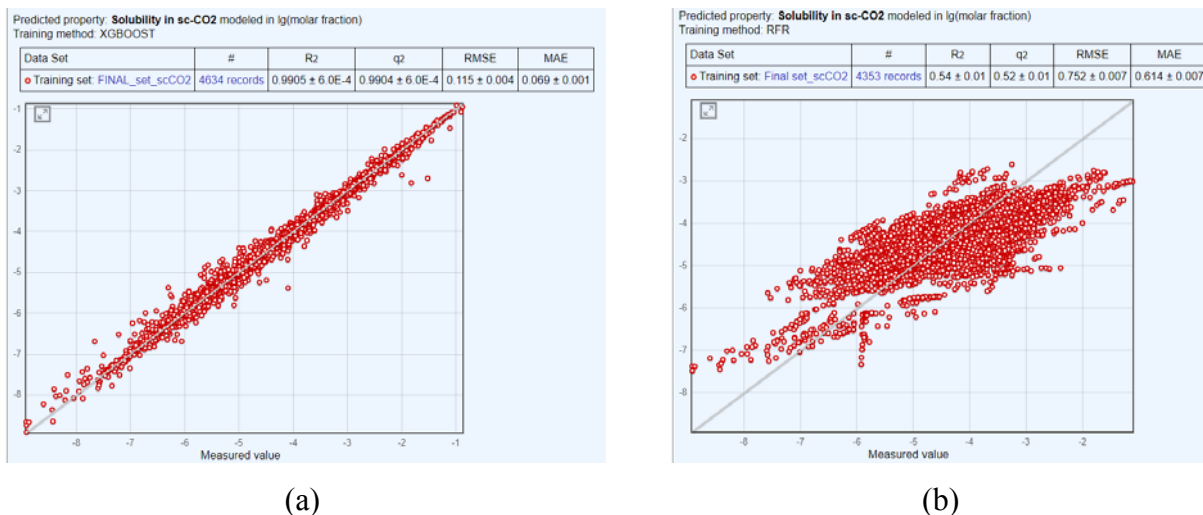


Fig. 1. Dependence of the predicted solubility values on the experimental ones: results for XGboost/CDK approach for «data-points» cross-validation protocol (a) and RFR/(MP+CDK) approach for the «compounds» one (b).

Acknowledgement. This work was carried out with support of the RSF (grant 22-13-00257).

Literature:

1. Euldji, I.; Si-Moussa, C.; Hamadache, M.; Benkortbi, O // Molecular Informatics. 2022. 41. 2200026.
2. Sushko I. et al. // Journal of computer-aided molecular design. 2011. 25. P. 533-554.
3. Rezaei, T. et.al. // Scientific Reports. 2022. 12. 1043.
4. Kalikin N. N. et al. //Fluid Phase Equilibria. 2021. 544. 113096.

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ
НА ПЕРВОЙ СТАДИИ МЕТОДА SAS

Колобанов А.И., Соколов И.Е., Фомичев В.В.

МИРЭА – Российский технологический университет

alleexkl@yandex.ru

В последнее время в микроэлектронной технике происходит смена вектора - получение оксидной нанокерамики вместо объемных монокристаллических элементов. Из параметров, определяющих функциональные характеристики конечного продукта, в первую очередь следует контролировать химическую чистоту и размер кристаллитов. В связи с этим, проблема получения наноразмерных прекурсоров нанокерамики с контролируемым размером, свободных от предшественников становится особенно актуальной. На данный момент, есть достаточно много методов получения наноразмерных оксидов (золь-гель метод, гидротермальный и метод соосаждения), но, ни один из них не обеспечивает предъявляемых к прекурсорам нанокерамики надлежащих требований. Наиболее перспективными для решения поставленных задач представляются методы с использованием сверхкритического флюида CO_2 , в которых, варьируя параметры синтеза, удастся получать наночастицы в широком размерном диапазоне и с контролируемой морфологией. В настоящей работе используется метод сверхкритического антирастворителя (SAS). Важной особенностью метода SAS является возможность получать рентгеноаморфные продукты. Это определяет их высокую реакционную способность в последующих этапах производственного цикла материалов. В качестве прекурсоров для синтеза методом SAS были выбраны ацетаты, ацетилцетонаты и лактаты металлов, поскольку данные соли не гидролизуются и растворяются во многих органических растворителях.

Рассмотрены стадии формирования железо-иттриевого граната (ЖИГ). Свежеприготовленный по методу SAS образец представляет собой твердый раствор исходных солей. Частицы сферической формы, связанные в агломераты, имеют размер от 20 до 60 нм. Установлено, что формирование ЖИГ в ходе последующей термической обработки происходит при гораздо более низких температурах (740-750 °С), по сравнению с твердофазным синтезом из оксидов (1400 °С). Как показали термодинамические и кинетические расчеты, снижение температуры связано со значительным понижением энергии активации твердого раствора солей, полученного в среде сверхкритического флюида [1]. Аналогичным образом получен ряд наноразмерных прекурсоров

редкоземельных железных гранатов, где в качестве редкоземельного элемента выступали: Eu, Gd, Dy, Er с использованием на первой стадии метода SAS. Образцы были исследованы физико-химическими методами анализа и измерены их магнитные характеристики. Так, свежеприготовленные образцы представляли собой твердые растворы лактата железа и соответствующих ацетатов РЗЭ. Частицы имели неправильную сферическую форму и размер их варьировался от 20 до 70 нм. Согласно РФА и ДСК кристаллизация образцов в структуру граната происходит при 800°C. Согласно петлям магнитного гистерезиса, полученные гранаты имеют ферромагнитное упорядочение и являются магнитомягкими материалами. Кроме этого, исследовали влияние параметров процесса SAS (давление, температура, диаметр сопла) на размер получаемых частиц и магнитные характеристики железо-европиевого граната (ЖЕГ). Установлено, что критический размер зерна для перехода в однодоменное состояние составляет 33 нм. Были проведены успешные эксперименты по получению представителей нового семейства соединений со структурами граната и пирохлора, с частичным замещением в позицию катиона переходного элемента (Nb, Mo) в высшей степени окисления, а в позицию аниона – серу. Подобные фазы, по нашим соображениям, могли бы обладать магнитными и полупроводниковыми свойствами. Поскольку получение сложных оксидов такого состава является весьма нетривиальной задачей, нами был предложен двухстадийный синтез соединений включающей в себя: 1) синтез рентгеноаморфной оксидной составляющей фазы в форме твердого раствора – получение твердого раствора исходных солей методом SAS, а затем отжиг в печи до аморфной оксидной фазы заложенной стехиометрии; 2) вакуумно-ампульный синтез нового соединения путем взаимодействия, полученной ранее, оксидной составляющей с сульфидом переходного элемента (NbS₂, MoS₂) - отжиг в печи. Таким способом были получены соединения со структурой граната и пирохлора состава Eu₃Fe_{5-x}Mo_xO_{12-2x}S_{2x}, где x = 0,15 и Eu₂Zr_{2-x}Mo_xO_{7-2x}S_{2x} и Eu₂Zr_{2-x}Nb_xO_{7-2x}S_{2x}, где x = 0,15; 0,25; 0,5. Представленные результаты показывают перспективность использования метода SAS в химии и технологии материалов электронной техники. Работа выполнена в рамках проекта по образованию молодежных лабораторий FSFZ – 0020 – 0007 от Минобрнауки РФ.

Список литературы:

1. Соколов И.Е., Ефремова Е.И., Боева Н.М., и др. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2020. № 3. С. 73-86.

PREPARATION OF COMPLEX OXIDES USING THE SAS METHOD
AT THE FIRST STAGE

Kolobanov A. I., Sokolov I. E., Fomichev V. V.

MIREA – Russian Technological University

alleexkl@yandex.ru

Recently, microelectronic technology has been changing its vector - obtaining oxide nanoceramics instead of bulk monocrystalline elements. Among the parameters that determine the functional characteristics of the final product, first of all, it is necessary to control the chemical purity and size of crystallites. In this regard, the problem of obtaining nanoscale nanoceramic precursors with a controlled size, free of precursors, becomes particularly relevant. At the moment, there are quite a few methods for obtaining nanoscale oxides (sol-gel method, hydrothermal and co-precipitation method), but none of them provides the proper requirements for the nanothermal precursor. The most promising methods for solving these problems are those using supercritical fluid CO₂ in which, by varying the synthesis parameters, it is possible to obtain nanoparticles in a wide size range and with a controlled morphology. In this paper, the method of supercritical anti-solvent is used (SAS). An important feature of the SAS method is the ability to obtain X-ray amorphous products. This determines their high reactivity in the subsequent stages of the production cycle of materials. As precursors for synthesis by the method of SAS acetates, acetylacetonates, and metal lactates were selected, since these salts are not hydrolyzed and are soluble in many organic solvents.

The stages of formation of iron-yttrium garnet (YIG) are considered. Freshly prepared by method SAS sample it is a solid solution of the initial salts. Spherical particles bound in agglomerates range in size from 20 to 60 nm. It is established that the formation of ZHIG during subsequent heat treatment It occurs at much lower temperatures (740-750 °C), compared to solid-phase synthesis from oxides (1400 °C). Thermodynamic and kinetic calculations have shown that a decrease in temperature is associated with a significant decrease in the activation energy of a solid salt solution obtained in a supercritical fluid medium [1]. Similarly, the series is obtained nanoscale precursors of rare-earth iron garnets, where the rare-earth element was: Eu, Gd, Dy, Er using the first stage of the method SAS. The samples were examined by physical and chemical analysis methods and their magnetic characteristics were measured. Thus, the freshly prepared samples were solid solutions of iron lactate and corresponding REE acetates. The particles had an irregular spherical shape and their size varied from 20 to 70 nm. According to XRD and DSC, the crystallization of samples into the garnet structure occurs at 800°C. According to the magnetic hysteresis loops, the resulting garnets have a ferrimagnetic

ordering and are soft magnetic materials. In addition, we investigated influence process parameters SAS (pressure, temperature, nozzle diameter) on the size of the resulting particles and the magnetic characteristics of the iron-europium garnet. It is established that the critical grain size for the transition to a single-domain state is 33 nm. Successful experiments were conducted to obtain representatives of a new family of compounds with garnet and pyrochlore structures, with partial za by placing a transition element in the cation position (Nb, Mo) in the lowest oxidation state, and in the anion position – sulfur. Similar phases, according to our observations, could have magnetic and semiconductor properties. Since the preparation of complex oxides of this composition is a very nontrivial task, we proposed a two-stage synthesis of compounds that includes: 1) synthesis of the X-ray amorphous oxide component of the phase in the form of a solid solution – obtaining a solid solution of the initial salts by the SAS method, and then annealing in a furnace to the amorphous oxide phase of the established stoichiometry; 2) vacuum-ampoule synthesis of a new compound by interaction of the oxide component obtained earlier with the transition element sulfide (NbS₂, MoS₂) - annealing in a furnace. In this way, compounds with the garnet structure and pyrochlore composition Eu₃Fe_{5-x}Mo_xO_{12-2x}S_{2x}, where x = 0.15 and Eu₂Zr_{2-x}Mo_xO_{7-2x}S_{2x} and Eu₂Zr_{2-x}Nb_xO_{7-2x}S_{2x}, where x = 0,15; 0,25; 0,5. The presented results show the prospects of using the method SAS in chemistry and technology electronic equipment materials.

The work was carried out within the framework of the project on education of youth laboratories FSFZ - 0020-0007 from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

References:

1. Sokolov I.E., Efremova E.I., Boeva N.M., et al. // Supercritical fluids: Theory and practice. 2020. No. 3. pp. 73-86 (In Russ.).

СТ-18

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА МИКРОНИЗАЦИИ РИФАБУТИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БЫСТРОГО РАСШИРЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО РАСТВОРА

Кислинская А.Ю., Пашкин Е.А., Митрофанов С. А., Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В.

РХТУ им. Д.И. Менделеева

kislinskaia.a.i@muctr.ru

Традиционные пути введения лекарств имеют недостатки, такие как низкая селективность, плохая растворимость, медленное или неполное высвобождение активных фармацевтических субстанций (АФС) [1]. В статье [2] приводятся данные о том, что 75% разрабатываемых фармацевтических соединений обладают низкой растворимостью в воде. Уменьшение размера частиц (микронизация и нанонизация) является перспективным способом решения данной проблемы [1].

В последние годы возрос интерес к разработке ингаляционных форм доставки противотуберкулезных АФС, так как туберкулез является одной из 10 ведущих причин смертности в мире. К преимуществам данного метода доставки относятся обеспечение быстрого достижения высокой концентрации препарата в кровотоке легких, а также улавливание АФС альвеолярными макрофагами, чего невозможно достичь при пероральной доставке лекарства [3]. Для ингаляционной доставки используются частицы размером 1-5 мкм.

В качестве противотуберкулезной АФС был выбран рифабутин – антибиотик широкого спектра действия, который является препаратом первого ряда для лечения туберкулеза, вызванного лекарственно чувствительными микобактериями.

Для микронизации рифабутина был использован метод быстрого расширения сверхкритического раствора (RESS). Данный метод позволяет получать частицы термолabileльных, нерастворимых в воде АФС заданного размера высокой чистоты. Также к преимуществам данного метода относят отсутствие необходимости использования токсичных органических растворителей.

Принципиальная схема установки для проведения процесса RESS представлена на рисунке 1.

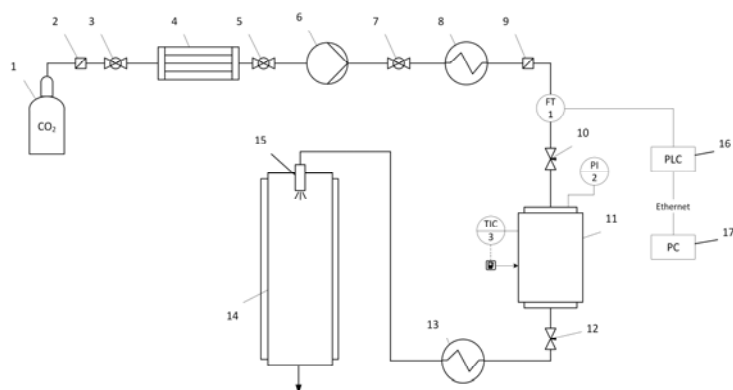


Рисунок 1 – Принципиальная схема установки для проведения процесса RESS

Рифабутин загружается в аппарат высокого давления (11). Аппарат герметизируется. Далее диоксид углерода из баллона (1) проходит через фильтр (2) и охлаждается в теплообменнике (4). Нагнетание давления охлажденного CO₂ осуществляется на насосе (6). В теплообменнике (8) диоксид углерода разогревается до заданной температуры и поступает в аппарат высокого давления (11). Расход CO₂ измеряется кориолисовым расходомером (FT). Рифабутин растворяется в сверхкритическом диоксиде углерода. Для поддержания заданных параметров аппарат оснащен нагревательной рубашкой, датчиками температуры и давления. Далее осуществляется распыление раствора через форсунку (15) в камеру расширения (14) в динамическом режиме при температуре 60°C и давлении 170 бар.

В результате были получены микрочастицы рифабутина, построен график распределения полученных частиц по размерам, представленный на рисунке 2.

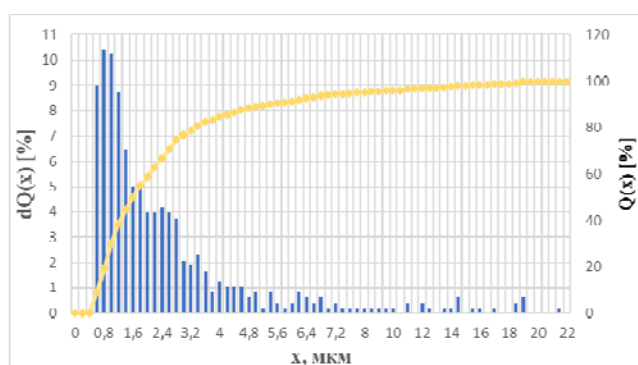


Рисунок 2 – График распределения полученных частиц по размерам

Основной пик распределения частиц по размерам находится в пределах от 1 до 5 мкм. Для использования полученных частиц в ингаляционной форме требуется решить проблему их агломерации, а также провести исследования кинетики растворимости.

Работа выполнена в рамках соглашения по государственному заданию от 21 октября 2022 года № 075-03-2022-217/3 между РХТУ им. Д.И. Менделеева и Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература:

1. Shariatnia Z. Big family of nano-and microscale drug delivery systems ranging from inorganic materials to polymeric and stimuli-responsive carriers as well as drug-conjugates //Journal of Drug Delivery Science and Technology. – 2021. – Т. 66. – С. 102790.
2. Uhlemann J. et al. Modeling and simulation of process technology for nanoparticulate drug formulations—A particle technology perspective //Pharmaceutics. – 2020. – Т. 13. – №. 1. – С. 22.
3. Misra A. et al. Inhaled drug therapy for treatment of tuberculosis //Tuberculosis. – 2011. – Т. 91. – №. 1. – С. 71-81.

DEVELOPMENT OF THE MICRONIZATION PROCESS OF RIFABUTIN USING RAPID
EXPANSION OF SUPERCRITICAL SOLUTION

Kislinskaya A.Y., Pashkin E.A., Mitrofanov S.A, Tsygankov P.Y., Menshutina N.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

kislinskaia.a.i@muctr.ru

Traditional drug administration routes have disadvantages, such as low selectivity, poor solubility, slow or incomplete release of active pharmaceutical substances (hereinafter referred to as AFS) [1]. The article [2] provides data that 75% of the pharmaceutical compounds being developed have low solubility in water. Particle size reduction (micronization and nanonization) is a promising way to solve this problem [1].

In recent years, there has been an increased interest in the development of inhaled forms of delivery of antituberculous AFS, since tuberculosis is one of the 10 leading causes of death in the world. The advantages of this delivery method include ensuring the rapid achievement of a high concentration of the drug in the bloodstream of the lungs, as well as the capture of AFS by alveolar macrophages, which cannot be achieved with oral drug delivery [3]. Particles of 1-5 microns in size are used for inhalation delivery.

Rifabutin, a broad-spectrum antibiotic that is a first-line drug for the treatment of tuberculosis caused by drug-sensitive mycobacteria, was chosen as an antitubercular AFS.

The method of rapid expansion of supercritical solution (RESS) was used for micronization of rifabutin. This method makes it possible to obtain particles of thermolabile, water-insoluble AFS of a given size of high purity. Also, the advantages of this method include the absence of the need to use toxic organic solvents.

The schematic diagram of the installation for the RESS process is shown in Figure 1.

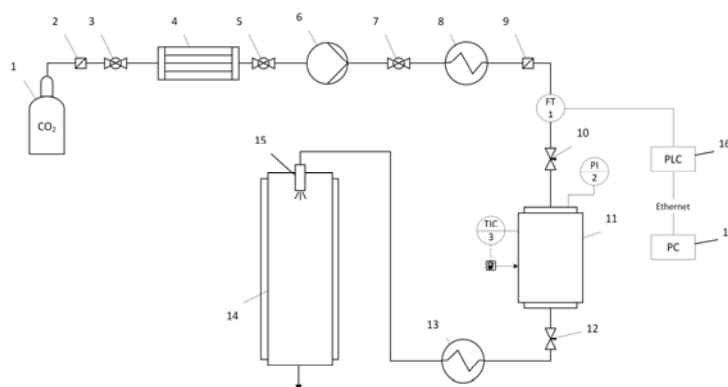


Figure 1 – Schematic diagram of the installation for the RESS process

Stages of the process of micronization of rifabutin by the RESS method:

Loading rifabutin into a high-pressure device and sealing it. Further, carbon dioxide under pressure from the cylinder (1) passes through the filter (2) and is cooled in the chiller (4).

Then CO₂ is supplied to the high-pressure pump (6) and enters the high-pressure apparatus (11) through the thermostat (8). The CO₂ flow rate is measured by a coriolis flow meter (FT). The next stage is the dissolution of rifabutin in supercritical carbon dioxide at a temperature of 60°C and a pressure of 170 bar. To maintain the set parameters, the device is equipped with a heating jacket, temperature and pressure sensors. The last stage of the process is spraying the solution through the nozzle (15) into the expansion chamber (14) in dynamic mode at a temperature of 60°C and a pressure of 170 bar.

As a result, rifabutin microparticles were obtained, a graph of the size distribution of the obtained particles was constructed, shown in Figure 2.

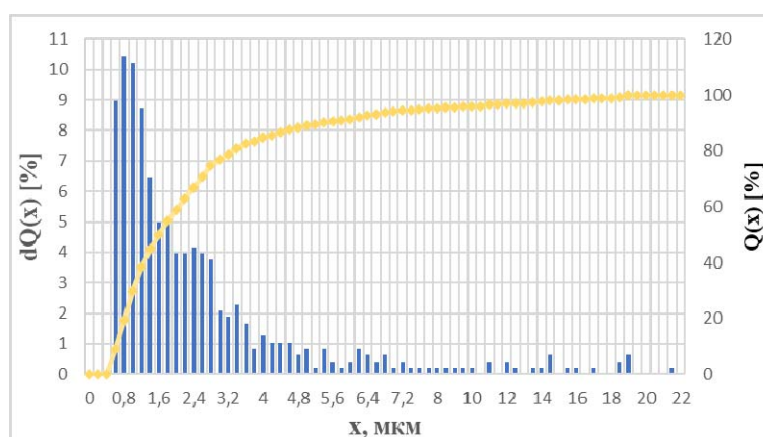


Figure 2 – Graph of the size distribution of the obtained particles

The main peak of the particle size distribution is in the range from 1 to 5 microns. To use the obtained particles in an inhalation form, it is necessary to solve the problem of their agglomeration, as well as to conduct studies of the kinetics of solubility.

The work was carried out within the framework of the agreement on the state task No. 075-03-2022-217/3 dated October 21, 2022 between the D.I. Mendeleev RCTU and the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

References:

1. Shariatinia Z. Big family of nano- and microscale drug delivery systems ranging from inorganic materials to polymeric and stimuli-responsive carriers as well as drug-conjugates //Journal of Drug Delivery Science and Technology. – 2021. – T. 66. – C. 102790.
2. Uhlemann J. et al. Modeling and simulation of process technology for nanoparticulate drug formulations—A particle technology perspective //Pharmaceutics. – 2020. – T. 13. – №. 1. – C. 22.
3. Misra A. et al. Inhaled drug therapy for treatment of tuberculosis //Tuberculosis. – 2011. – T. 91. – №. 1. – C. 71-81.

ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИЕ РЕЗОРЦИН-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ АЭРОГЕЛИ
Леменовский Д.А.¹, Панова Л.В.¹, Афанасов М.И.¹, Крутько Д.П.¹, Попков М.А.²,
Брусова М.М.¹, Бурлуцкий Р.О.¹, Коэль М.³, Балобаев Ю.³

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

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и
неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

³ Таллинский технический университет, Таллин, Эстония

E-mail: dali@org.chem.msu.ru

Аэрогель представляет собой наноструктурный высокопористый материал, обладающий чрезвычайно низкой плотностью и высокой удельной поверхностью. В последние годы аэрогели привлекают все большее внимание благодаря своим исключительным свойствам и их существующему и потенциальному применению в самых разных научно-технологических областях [1,2,3].

Данная работа является развитием наших исследований [4] и представляет оригинальный, новый, надежный подход, позволяющий встраивать непосредственно в полимерную структуру классических резорцин-формальдегидных аэрогелей металлоорганические фрагменты. Составляющие метода успешно отработаны нами на примере встраивания в резорцин-формальдегидный полимер ферроценильных производных $\text{CpFeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{CpFeC}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$. Реакционная способность этих соединений подобрана нами таким образом, что позволяет им конкурентно-способно и беспрепятственно участвовать в основном резорцин-формальдегидном поликонденсационном процессе. Введение металлоорганического фрагмента непосредственно в структуру материала на этапе формирования аэрогеля позволит в будущем использовать данные материалы в качестве катализаторов, в которых нужный каталитический центр надежно фиксирован в полимере и защищен от вымывания.

Выбор в качестве тестового металлоорганического соединения ферроцена оправдан, прежде всего, его высочайшей химической устойчивостью, электрохимической активностью и способностью переключаться между двумя состояниями окисления, каждая из которых стабильна [5,6,7], а также доступностью широкого спектра его функциональных производных, что позволяет уверенно планировать, а затем реализовывать встраивание ферроценовых фрагментов практически в любой полимер.

В новом методе на стадии гелеобразования в качестве растворителя впервые был использован диоксан. Это решающим образом способствовало облегчению введения

большого количества металлоорганических фрагментов в полимерную цепь. Кроме того, использование диоксана серьезно упростило и ускорило процедуру превращения геля в аэрогель в среде СКФ-СО₂. Мы уверены, что переход на использование диоксана в подобных процессах имеет очень большие перспективы.

Образцы аэрогелей подробно охарактеризованы физико-химическими методами: методом сканирующей электронной микроскопии, мессбауэровской спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота. Максимальное содержание железа в наших аэрогелях составило 11,0 % по массе, что в пересчете на ферроценовые фрагменты соответствует 36,3%. Все полученные образцы аэрогелей, несмотря на присутствие в них различных количеств производных ферроцена, морфологически схожи с исходным классическим аэрогелем, имеют низкую плотность и высокую пористость. Анализ пористости по адсорбции азота привел к выводу, что все образцы аэрогелей можно охарактеризовать как мезопористые. Методом мессбауэровской спектроскопии было установлено, что все железо, присутствует исключительно в форме сэндвичевой структуры, при этом как в форме ферроцена (Fe²⁺), так и ферроценния (Fe³⁺). Обратимый переход ферроцен-ферроценний подробно исследован в литературе, возможность такого перехода в структуре аэрогеля изучается нашей группой.

В заключение мы хотим выразить оптимизм по поводу использования данного подхода для синтеза композитных резорцин-формальдегидных аэрогелей с включением в них других очень разных металлокомплексов.

Литература

1. Du, A.; Zhou, B.; Zhang, Z.; Shen, J. A. *Materials* 2013, 6, 941–968.
2. Al-Muhtaseb, S.A.; Ritter, J.A. *Adv. Mater.* 2003, 15, 101–114.
3. Smirnova I., Gurikov P. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2017, 8, 307–334.
4. Erkhova L., Presniakov I., Afanasov M., Lemenovskiy D., Yu H. , Wang L. , Danilson M., Koel M. *Polimers.* 2020, 12, 1582-1594.
5. Hudson, R.D.A. *J. Organomet. Chem.* 2001, 637–639, 47–69.
6. Gallei, M.; Rettiger, C. *Recent. Chem. Eur. J.* 2018, 24, 10006–10021.
7. Evans, D.H. *Chem. Rev.* 2008, 108, 2113–2144.

FERROCENE RESORCINOL-FORMALDEHYDE AEROGELS

Dmitry A. Lemenovskiy¹, Ludmila V. Panova¹, Mikhail I. Afanasov¹, Dmitry P. Krut'ko¹,
Matvey A. Popkov², Maria M. Brusova¹, Roman O. Burlutskiy¹, M. Koel³, Yu. Balobaev³

¹ *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

² *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, Russia*

³ *Tallinn University of Technology, Tallinn, Estonia*

E-mail: dali@org.chem.msu.ru

Aerogel is a nanostructured highly porous material with extremely low density and large specific surface area. In recent years, aerogels have attracted increasing attention due to their exceptional properties and their existing and potential applications in various scientific and technological fields [1,2,3].

This work is a development of our research [4] and represents an original, new, reliable approach that allows organometallic fragments to be embedded directly into the polymer structure of classical resorcinol-formaldehyde aerogels. We have successfully worked out the components of the method using the example of embedding of ferrocenyl derivatives $\text{CpFeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{CpFeC}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ into a resorcinol-formaldehyde polymer. The reactivity of these compounds was selected by us in such a way that allows them to competitively and freely participate in the main resorcinol-formaldehyde polycondensation process. The insertion of an organometallic fragment directly into the structure of the material at the stage of aerogel formation will make it possible in the future to use these materials as catalysts in which the desired catalytic center is reliably fixed in the polymer and protected from washing out.

The choice of ferrocene as a test organometallic compound is justified, first of all, by its highest chemical stability, electrochemical activity, and the ability to switch between two oxidation states, each of which is stable [5, 6, 7], as well as the availability of a wide range of its functional derivatives, which allows to confidently plan and then implement the insertion of ferrocene fragments practically into any polymer.

In the new method, dioxane was used as a solvent for the first time at the gelation stage. This decisively contributed to facilitating the insertion of a large number of organometallic fragments into the polymer chain. In addition, the use of dioxane greatly simplified and accelerated the procedure for the transformation of the gel into an aerogel in the SCF-CO₂ fluids. We are confident that the transition to the use of dioxane in such processes has very good prospects.

Aerogel samples were characterized in detail by physicochemical methods: scanning electron microscopy, Mössbauer spectroscopy, and low-temperature nitrogen adsorption. The

maximum iron content in our aerogels was 11.0% by weight, which corresponds to 36.3% in terms of ferrocene fragments. All obtained samples of aerogels, despite the presence in them of various amounts of ferrocene derivatives, are morphologically similar to the original classical aerogel, have low density and high porosity. An analysis of porosity by nitrogen adsorption led to the conclusion that all aerogel samples can be characterized as mesoporous. It was established by Mössbauer spectroscopy that all iron is present exclusively in the form of a sandwich structure, both in the form of ferrocene (Fe^{2+}) and ferrocenium (Fe^{3+}). The reversible ferrocene-ferrocenium transition has been studied in detail in the literature; the possibility of such a transition in the aerogel structure is being studied by our group.

In conclusion, we would like to express optimism about the use of this approach for the synthesis of composite resorcinol-formaldehyde aerogels with the insertion of other different metal complexes.

Literature

1. Du, A.; Zhou, B.; Zhang, Z.; Shen, J. A. *Materials* 2013, 6, 941–968.
2. Al-Muhtaseb, S.A.; Ritter, J.A. *Adv. Mater.* 2003, 15, 101–114.
3. Smirnova I., Gurikov P. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2017, 8, 307–334.
4. Erkhova L., Presniakov I., Afanasov M., Lemenovskiy D., Yu H. , Wang L. , Danilson M., Koel M. *Polimers.* 2020, 12, 1582-1594.
5. Hudson, R.D.A. *J. Organomet. Chem.* 2001, 637–639, 47–69.
6. Gallei, M.; Rettiger, C. *Recent. Chem. Eur. J.* 2018, 24, 10006–10021.
7. Evans, D.H. *Chem. Rev.* 2008, 108, 2113–2144.

НОВЫЕ ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ БАВ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ

Маматмуродов Х.Б.^а, Паршина А.Э.^а, Боголицын К.Г.^{а,б}, Паламарчук Д.А.^а

^а Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск

^б Институт экологических проблем Севера ФИЦКИА УрО РАН, Архангельск

E-mail: a.parshina@narfu.ru

Бурые водоросли – быстровозобновляемое природное сырье, ценное своим уникальным химическим составом, богатым соединениями различной природы и обладающих биологической активностью. Многие десятилетия известны способы экстракционного извлечения компонентов водорослей, направленные, как правило, на избирательное выделение отдельных соединений или их узких групп. В то время как получение комплексных экстрактов позволяет за минимальное количество стадий получать вытяжки, содержащие компоненты, обладающие различными ценными свойствами.

Целью данной работы является поиск новых экстракционных систем для получения комплексных экстрактов бурых водорослей. объектами исследования стали четыре вида бурых водорослей Белого моря: *Ascophyllum nodosum* (A.n.), *Fucus vesiculosus* (F.v.), *Laminaria digitata* (L.d.), *Saccharina latissima* (S.l.). Экстракцию проводили с использованием изопропанола, диметилсульфоксида, этанола и ацетона, а также их бинарных систем с водой (40:60) при 60 °С, 1:20, 60 мин. Состав экстрактов определяли согласно методикам, приведенным в статье [1]. Результаты анализа количественного состава экстрактов отражены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав экстрактов бурых водорослей, %масс

Сольвент	Вид	Хлорофилл	Каротиноиды	Маннит	Белок	Полифенолы	Полисахариды	Альгинаты
40 % изопропанол	A.n.	0,008±0,001	0,023±0,001	8,0±0,3	1,4±0,1	5,9±0,2	5,8±0,1	1,58±0,01
	F.v.	0,007±0,001	0,016±0,001	10,9±0,1	1,1±0,1	4,7±0,2	5,4±0,4	1,47±0,01
	L.d.	0,015±0,001	0,009±0,001	8,9±0,3	0,2±0,1	0,12±0,01	8,6±0,4	1,15±0,02
	S.l.	0,005±0,001	0,008±0,001	5,2±0,2	0,2±0,1	0,20±0,02	7,2±1,2	0,97±0,01
40 % ДМСО	A.n.	0,003±0,001	0,004±0,001	4,5±0,1	0,90±0,01	8,4±0,3	1,58±0,11	0,89±0,02
	F.v.	0,005±0,001	0,004±0,001	4,2±0,1	0,88±0,02	5,1±0,4	1,49±0,03	0,92±0,01
	L.d.	0,001±0,001	0,001±0,001	5,2±0,1	0,05±0,01	0,09±0,01	3,87±0,30	0,85±0,01
	S.l.	0,002±0,001	0,001±0,001	3,3±0,1	0,10±0,01	0,20±0,01	5,55±0,36	0,76±0,05
40 % этанол	A.n.	0,018±0,001	0,017±0,001	3,94±0,11	0,92±0,01	7,01±0,2	2,81±0,06	0,76±0,03
	F.v.	0,012±0,001	0,014±0,001	3,93±0,17	1,98±0,05	4,85±0,1	2,73±0,32	0,91±0,03
	L.d.	0,010±0,001	0,004±0,001	5,45±0,01	0,23±0,01	0,07±0,01	4,18±0,73	0,95±0,01
	S.l.	0,009±0,001	0,005±0,001	4,08±0,61	0,26±0,01	0,06±0,01	6,57±0,77	0,93±0,01

40 % ацетон	<i>A.n.</i>	0,017±0,001	0,015±0,001	4,07±0,08	0,92±0,02	6,38±0,1	1,78±0,64	1,01±0,04
	<i>F.v.</i>	0,028±0,001	0,012±0,001	3,75±0,06	1,86±0,04	4,94±0,1	3,11±0,16	0,89±0,02
	<i>L.d.</i>	0,020±0,001	0,003±0,001	4,80±0,50	0,19±0,01	0,06±0,01	3,97±0,09	0,89±0,02
	<i>S.l.</i>	0,019±0,001	0,004±0,001	4,37±0,29	0,26±0,03	0,07±0,01	5,35±0,91	0,99±0,13

Установлено, что раствор изопропанола является наиболее предпочтительной средой для выхода биоактивных веществ бурых водорослей широкого спектра полярности, в том числе пигментов.

Для эффективного выделения пигментов активно применяется метод сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода с добавлением соразтворителя. Нами ранее установлено, что добавка изопропилового спирта в количестве 10 % от объема флюида CO₂ позволяет извлекать до 98 % хлорофилла и 42 % каротиноидов. Эти значения существенно выше, чем результаты, полученные экстракцией 40 % изопропанолом (до 12% и 6 % хлорофилла и каротиноидов, соответственно). Таким образом, показана перспективность применения способа экстракции бинарной смесью изопропанол-вода (40:60) подавляющего большинства соединений комплекса БАВ бурых водорослей, а также метода сверхкритической флюидной экстракции смесью СК CO₂+изопропанол для получения пигментных вытяжек. Помимо этого, данная экстракционная среда позволяет с высокой эффективностью выделять комплекс жирных кислот, липидов (до 70 %отн).

Следовательно, получаемые комплексные СК экстракты можно рассматривать как перспективный источник не только пигментов, но и ценных биоактивных жирных кислот, в том числе омега-3 и омега-6.

Нами продемонстрировано, что сухие экстракты бурых водорослей (40 % изопропанол) обладают фитостимулирующей активностью по отношению к корням, листьям и побегам огурца и пшеницы [2].

Экстракты бурых водорослей обладают потенциалом практической реализации в сфере биомедицины и производства биоактивных добавок к пище, а также в сельском хозяйстве в качестве стимуляторов роста и развития растений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-33-20046.

Список литературы

1. Боголицын К.Г. и др. Сравнительная характеристика химического состава некоторых представителе бурых водорослей Белого и Желтого морей // Химия растительного сырья. 2020. № 3. Р. 35–46.
2. Shibaeva T. et al. Plant growth promoting properties of four Arctic seaweed extracts // BIO Web Conf. 2023. Vol. 57. P. 06005.

NOVEL EXTRACTION SYSTEMS FOR OBTAINING OF BROWN ALGAE BIOACTIVE
COMPLEXES

Bogolitsyn K.G. ^{a,b}, Parshina A.E. ^a, Mamtmurodov Kh.B. ^a, Polomarchuk D.A. ^a

^a Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk

^b Institute of ecological problems of the North FCIAR RAS, Arkhangelsk

E-mail: a.parshina@narfu.ru

Brown algae is a rapidly renewable natural raw material. It is valuable due to the unique chemical composition, rich in compounds of various types of nature and biological activity. For many decades, methods for the extraction of algae components have been known that are usually aimed at the selective isolation of individual compounds or their narrow groups. At the same time, there are approaches that allow obtaining complex extracts containing components with various valuable properties in a minimum number of stages.

The aim of this work is to search for new extraction systems to obtain complex extracts of brown algae. Four species of brown algae from the White Sea were the objects of study: *Ascophyllum nodosum* (A.n.), *Fucus vesiculosus* (F.v.), *Laminaria digitata* (L.d.), *Saccharina latissima* (S.l.). Extraction was carried out using isopropanol, dimethyl sulfoxide, ethanol, and acetone, as well as their binary systems with water (40:60) at 60°C, 1:20, 60 min. The composition of the extracts was determined according to the methods described in the article [1]. The results of the analysis of the quantitative composition of the extracts are shown in Table 1.

Table 1 - Composition of brown algae extracts, wt %

Solvent	Spp	Chlorophyll	Carotenoids	Mannitol	Protein	Polyphenols	Polysaccharides	Alginates
40 % isopropanol	A.n.	0,008±0,001	0,023±0,001	8,0±0,3	1,4±0,1	5,9±0,2	5,8±0,1	1,58±0,01
	F.v.	0,007±0,001	0,016±0,001	10,9±0,1	1,1±0,1	4,7±0,2	5,4±0,4	1,47±0,01
	L.d.	0,015±0,001	0,009±0,001	8,9±0,3	0,2±0,1	0,12±0,01	8,6±0,4	1,15±0,02
	S.l.	0,005±0,001	0,008±0,001	5,2±0,2	0,2±0,1	0,20±0,02	7,2±1,2	0,97±0,01
40 % dimethyl sulfoxide	A.n.	0,003±0,001	0,004±0,001	4,5±0,1	0,90±0,01	8,4±0,3	1,58±0,11	0,89±0,02
	F.v.	0,005±0,001	0,004±0,001	4,2±0,1	0,88±0,02	5,1±0,4	1,49±0,03	0,92±0,01
	L.d.	0,001±0,001	0,001±0,001	5,2±0,1	0,05±0,01	0,09±0,01	3,87±0,30	0,85±0,01
	S.l.	0,002±0,001	0,001±0,001	3,3±0,1	0,10±0,01	0,20±0,01	5,55±0,36	0,76±0,05
40 % ethanol	A.n.	0,018±0,001	0,017±0,001	3,94±0,11	0,92±0,01	7,01±0,2	2,81±0,06	0,76±0,03
	F.v.	0,012±0,001	0,014±0,001	3,93±0,17	1,98±0,05	4,85±0,1	2,73±0,32	0,91±0,03
	L.d.	0,010±0,001	0,004±0,001	5,45±0,01	0,23±0,01	0,07±0,01	4,18±0,73	0,95±0,01
	S.l.	0,009±0,001	0,005±0,001	4,08±0,61	0,26±0,01	0,06±0,01	6,57±0,77	0,93±0,01
40 % acetone	A.n.	0,017±0,001	0,015±0,001	4,07±0,08	0,92±0,02	6,38±0,1	1,78±0,64	1,01±0,04
	F.v.	0,028±0,001	0,012±0,001	3,75±0,06	1,86±0,04	4,94±0,1	3,11±0,16	0,89±0,02
	L.d.	0,020±0,001	0,003±0,001	4,80±0,50	0,19±0,01	0,06±0,01	3,97±0,09	0,89±0,02
	S.l.	0,019±0,001	0,004±0,001	4,37±0,29	0,26±0,03	0,07±0,01	5,35±0,91	0,99±0,13

It has been established that isopropanol is the most preferred solvent for the extraction of bioactive substances of brown algae with a wide range of polarity, including pigments.

In addition, supercritical fluid extraction with carbon dioxide and the addition of a cosolvent is actively used for efficient extraction of pigments. We have previously established that the addition of 10% isopropanol to CO₂ fluid results in extraction up to 98% of chlorophyll and 42% carotenoids. These values are significantly higher than the results obtained by extraction with 40% isopropanol (up to 12% and 6% chlorophyll and carotenoids, respectively). Thus, the prospects of using a binary mixture of isopropanol and water (40:60) for the isolation of the majority of bioactive compounds of brown algae, as well as the method of supercritical fluid extraction with a mixture of CO₂+isopropanol to obtain pigment extracts were demonstrated. In addition, we established high efficiency (up to 70% rel.) of isolation of a complex of fatty acids and lipids using this approach.

Therefore, the obtained complex supercritical extracts can be considered as a promising source of not only pigments, but also valuable bioactive fatty acids, including omega-3 and omega-6.

We have demonstrated that dry extracts of brown algae (40% isopropanol) have phytostimulatory activity in relation to the roots, leaves and shoots of cucumber and wheat [2]. Brown algae extracts have the potential for practical usage in the biomedicine and the production of bioactive food supplements, as well as in agriculture as stimulators of plant growth and development.

This study was carried out with the financial support of Russian Scientific Foundation, project No. № 22-33-20046.

References

1. Bogolitsyn K.G. et al. Comparative characteristics of the chemical composition of some brown algae from the White and Yellow seas // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2021. Vol. 47, № 7. P. 1395-1403.
2. Shibaeva T. et al. Plant growth promoting properties of four Arctic seaweed extracts // BIO Web Conf. 2023. Vol. 57. P. 06005.

КОМПЛЕКСЫ ВКЛЮЧЕНИЯ НАПРОКСЕН/ β -ЦИКЛОДЕКСТРИН В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕАнтипова. М.Л.¹, Одинцова Е.Г.¹, Болвинова Д.А.², Петренко В.Е.¹¹*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН*²*Ивановский государственный университет*vep@isc-ras.ru

Циклодекстрины благодаря своей способности образовывать комплексы включения широко используются в фармацевтике для повышения биодоступности лекарств. Они представляют собой циклические олигосахариды, имеющие форму усеченного конуса с центральной полостью. Внешняя поверхность гидрофильна, а центральная полость гидрофобна и может вмещать гостевые молекулы подходящего размера. Обычные методы получения комплексов включения лекарственное средство/циклодекстрин имеют множество недостатков, таких как высокое остаточное содержание токсичных растворителей в препаратах, разложение термолабильных лекарственных средств и трудности контроля размера и морфологии частиц продукта. Их можно преодолеть с помощью сверхкритических (СК) флюидных технологий, основное преимущество которых заключается в возможности достижения идеального разделения СК растворителя и продуктов переработки путем простого сброса давления. Низкая, подобная газу вязкость СК диоксида углерода позволяет ему проникать во многие твердые субстраты, и его подобная жидкости растворяющая способность позволяет растворять многие органические соединения.

В научной литературе опубликованы результаты экспериментальных исследований инкапсуляции циклодекстринами в среде СК CO₂ более 50 лекарственных препаратов и биологически активных веществ. Установлено, что эффективность образования комплексов включения зависит от условий: давления, температуры, времени выдержки, концентрации соразтворителя.

В настоящей работе с использованием квантовохимического моделирования и метода молекулярной динамики проведено исследование поведения комплексов включения напроксен/ β -циклодекстрин в среде СК CO₂. В качестве модельного инкапсулируемого вещества выбран напроксен – широко используемый нестероидный противовоспалительный препарат, обладающий обезболивающими и противовоспалительными свойствами. Комплексообразование с циклодекстринами улучшает скорость и степень его растворения и увеличивает скорость всасывания.

Поскольку растворимость напроксена и циклодекстринов в чистом СК CO₂ низка, в технологических процессах инкапсуляции для ее повышения используют соразтворитель – этанол. Исследование роли соразтворителя в процессе сольватации комплекса важно по следующей причине. Экспериментально установлено, что в присутствии соразтворителя в СК CO₂ одинаково хорошо растворимы и комплексы включения, и по отдельности циклодекстрины и напроксен. Следовательно, может происходить как инкапсуляция, так и обратная экстракция напроксена. В своем исследовании мы рассматриваем влияние таких факторов, как концентрация соразтворителя, температура и плотность флюида, на инкапсуляцию и обратную экстракцию напроксена, структуру комплексов напроксен/ β -циклодекстрин, на роль соразтворителя во взаимодействиях между напроксеном и β -циклодекстрином.

Предварительный поиск оптимальных конфигураций комплексов включения был выполнен с использованием молекулярного докинга. Затем была проведена оптимизация структуры комплексов методом DFT–B3LYP/6-31G. Далее методом молекулярной динамики было выполнено моделирование сверхкритических растворов, содержащих комплекс включения. Были рассмотрены две температуры: 313 К при плотности 0.84 г/см³ (соответствует 20 МПа) и 338 К при 0.79 г/см³ (соответствует 27 МПа), а также две концентрации соразтворителя: 2.4 мол.% и 3.8 мол.%.

Показано, что в течение наблюдения (500 нс после выхода на равновесие) комплекс включения не являлся стабильным. Он существовал некоторое время, потом молекула напроксена выходила из полости β -циклодекстрина в объем флюида, а ее место занимали молекулы этанола. Спустя какое-то время напроксен вытеснял этанол из полости, и вновь образовывался комплекс включения, который какое-то время сохранялся, а затем опять разрушался. Такие эпизоды инкапсуляции/обратной экстракции происходили в течение всего наблюдения. Длительность существования комплекса увеличивалась с ростом плотности флюида и с увеличением мольной доли соразтворителя. Так, при 313 К, 0.84 г/см³ и 3.8 мол.% этанола комплекс существовал в общей сложности около 40% времени, а при 338 К, 0.79 г/см³ и 3.8 мол.% этанола – лишь 12% времени.

Работа выполнена в соответствии с планами по темам госзадания ИХР РАН (тема № 122040600072-6).

INCLUSION COMPLEXES OF NAPROXEN/ β -CYCLODEXTRIN IN SUPERCRITICAL
CARBON DIOXIDE. COMPUTER SIMULATIONAntipova M.L.¹, Odintsova E.G.¹, Bolvinova D.A.², Petrenko V.E.¹¹*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Ivanovo*²*Ivanovo State University*vep@isc-ras.ru

Cyclodextrins, due to their ability to form inclusion complexes, are widely used in pharmaceuticals to increase the bioavailability of drugs. They are cyclic oligosaccharides having the shape of a truncated cone with a central cavity. The outer surface is hydrophilic, while the central cavity is hydrophobic and can accommodate suitably sized guest molecules. Conventional methods for the preparation of drug/cyclodextrin inclusion complexes have many disadvantages, such as high residual toxic solvent content in formulations, degradation of thermolabile drugs, and difficulty in controlling product particle size and morphology. These can be overcome with the help of supercritical (SC) fluid technologies, the main advantage of which is the ability to achieve an ideal separation of the SC solvent and processed products by simple depressurization. The low, gas-like viscosity of carbon dioxide SC allows it to penetrate many solid substrates, and its liquid-like dissolving power allows it to dissolve many organic compounds.

The results of experimental studies of encapsulation of more than 50 drugs and biologically active substances by cyclodextrins in the SC CO₂ medium have been published in the scientific literature. It has been established that the efficiency of the formation of inclusion complexes depends on pressure, temperature, holding time, and co-solvent concentration.

In this work, using quantum chemical simulation and the method of molecular dynamics, we studied the behavior of naproxen/ β -cyclodextrin inclusion complexes in SC CO₂. Naproxen, a widely used non-steroidal anti-inflammatory drug with analgesic and anti-inflammatory properties, was chosen as a model encapsulated substance. Complexation with cyclodextrins improves the rate and extent of its dissolution and increases the rate of absorption.

Because the solubility of naproxen and cyclodextrins in pure SC CO₂ is low, encapsulation technology uses a cosolvent (ethanol) to increase it. The study of the role of the cosolvent in the solvation of the complex is important for the following reason. It has been experimentally established that in the presence of a cosolvent in SC CO₂ both inclusion complexes and separately cyclodextrins and naproxen are equally soluble. Therefore, both encapsulation and back extraction of naproxen can occur. In our study, we consider the influence of factors such as cosolvent concentration, temperature and fluid density on the encapsulation

and back extraction of naproxen, the structure of naproxen/ β -cyclodextrin complexes, and the role of the cosolvent in the interactions between naproxen and β -cyclodextrin.

A preliminary search for the optimal configurations of inclusion complexes was performed using molecular docking. Then, the structure of the complexes was optimized by the DFT-B3LYP/6-31G method. Next, the molecular dynamics method was used to simulate supercritical solutions containing an inclusion complex. Two temperatures were considered: 313 K at a density of 0.84 g/cm³ (corresponding to 20 MPa) and 338 K at 0.79 g/cm³ (corresponding to 27 MPa), as well as two cosolvent concentrations: 2.4 mol.% and 3.8 mol.%.

It was shown that during the observation period (500 ns after reaching equilibrium) the inclusion complex was not stable. It existed for some time, then the naproxen molecule left the β -cyclodextrin cavity into the fluid volume, and ethanol molecules took its place. After some time, naproxen displaced ethanol from the cavity, and the inclusion complex was formed again, which persisted for some time, and then was destructed anew. Such episodes of encapsulation/back extraction occurred throughout the observation. The duration of the existence of the complex increased with an increase in the density of the fluid and with an increase in the mole fraction of the cosolvent. Thus, at 313 K, 0.84 g/cm³, and 3.8 mol.% ethanol, the complex existed for a total of about 40% of the time, while at 338 K, 0.79 g/cm³, and 3.8 mol.% ethanol, only 12% of the time.

This work was performed as part of a State Task for the Institute of Solution Chemistry, topic no. 122040600072-6.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХОЗЯИН–ГОСТЬ В КОМПЛЕКСАХ ВКЛЮЧЕНИЯ
ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Петренко В.Е.¹, Одинцова Е.Г.¹, Болвинова Д.А.², Антипова М.Л.¹

¹*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН*

²*Ивановский государственный университет*

ver@isc-ras.ru

С момента открытия в 1950-х годах образование комплексов включения с циклодекстринами (ЦД) в твердом и жидком состояниях продолжает оставаться предметом многочисленных исследований. ЦД нашли широкое применение в фармацевтической и пищевой промышленности, например, в качестве комплексообразователей для умеренно растворимых в воде препаратов или в качестве стабилизаторов. Новые фармацевтические вещества часто обладают ограниченной растворимостью в воде, основном компоненте биологических жидкостей. Поэтому технологии сверхкритических (СК) флюидов предоставляют возможность избежать большинства недостатков традиционных подходов в образовании комплексов включения, а молекулам фармацевтических веществ стать доступными для их биологических мишеней. Помимо недавних и немногочисленных экспериментальных работ, образование и поведение комплексов включения при СК условиях остаются практически неизученными на сегодняшний день. Проведенные нами исследования методом молекулярной динамики позволили определить молекулярный механизм взаимодействия гость-хозяин при образовании комплексов включения в среде СК CO₂. Был исследован механизм инкапсуляции гидроксibenзойных кислот (ГБК) в ЦД в бинарном растворе СК CO₂ с метанолом. Согласно молекулярному докинг, ГБК образуют экзотермические комплексы 1:1 со всеми α-, β-, γ- ЦД. Анализ молекулярно-динамической траектории показал, что метанол (соразтворитель) сольватирует молекулы ЦД и ГБК. Показано, что наблюдается равновесие между процессами инкапсуляции и обратной экстракции, показана роль соразтворителя в этих процессах.

Работа выполнена в соответствии с планами по темам госзадания ИХР РАН (тема № 122040600072-6).

HOST–GUEST INTERACTIONS IN CYCLODEXTRIN INCLUSION COMPLEXES UNDER
SUPERCRITICAL CONDITIONS

Petrenko V.E.¹, Odintsova E.G.¹, Bolvinova D.A.², Antipova M.L.¹

¹*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Ivanovo*

²*Ivanovo State University*

vep@isc-ras.ru

Since its discovery in the 1950s, the formation of inclusion complexes with cyclodextrins (CD) in the solid and liquid states has continued to be the subject of numerous studies. CDs have found wide application in the pharmaceutical and food industries, for example, as complexing agents for sparingly water-soluble drugs or as stabilizers. New pharmaceutical substances often have limited solubility in water, the main component of biological fluids. Therefore, supercritical (SC) fluid technologies provide an opportunity to avoid most of the shortcomings of traditional approaches to the formation of inclusion complexes, and to make molecules of pharmaceutical substances available for their biological targets. With the exception of recent and few experimental works, the formation and behavior of inclusion complexes under SC conditions remain practically unexplored to date. Our studies using the molecular dynamics method made it possible to determine the molecular mechanism of the host-guest interaction during the formation of inclusion complexes in the SC CO₂ medium. The mechanism of encapsulation of hydroxybenzoic acids (HBA) in CD in a binary solution of SC CO₂ with methanol was studied. According to molecular docking, HBAs form 1:1 exothermic complexes with all α -, β -, γ -CDs. An analysis of the molecular dynamics trajectory showed that methanol (cosolvent) solvates CD and HBA molecules. It is shown that there is a balance between the processes of encapsulation and back extraction, and the role of the cosolvent in these processes is shown.

This work was performed as part of a State Task for the Institute of Solution Chemistry, topic no. 122040600072-6.

ВЛИЯНИЕ АЛЬБУМИНА НА ПРОТЕКАНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА КЛУБОК-ГЛОБУЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПНИПАМ

Сименидо Г.А., Зубанова Е.М., Голубева Е.Н.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

simenido@yandex.ru

Поли-N-изопропилакриламид (ПНИПАМ) является одним из представителей стимул-чувствительных полимеров, которые претерпевают изменения физико-химических свойств в растворах в ответ на внешнее воздействие, например, изменение температуры, рН, ионной силы, облучение светом. ПНИПАМ и его сополимеры проявляют термочувствительность за счет протекания фазового перехода клубок-глобула в водных растворах в физиологическом интервале температур и поэтому эти полимеры находят применение в биомедицине. Сверхкритический диоксид углерода может выступать в качестве среды для синтеза и модификации таких полимеров. Использование scCO_2 в качестве среды для полимеризации производных акриламидов позволяет получать полимеры с высокой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением за счет протекания реакции в осадительном режиме [1]. В случае модификации в scCO_2 , можно получать пористые матрицы, допированные низкомолекулярными соединениями [2].

Одно из биомедицинских применений термочувствительных полимеров – пленки и пористые матрицы для получения клеточных пластов и трехмерных клеточных структур. Факторами, определяющими адгезию и процессы открепления клеток при взаимодействии с такими матрицами, являются адсорбция белков клеточной среды и белков образующегося внеклеточного матрикса на поверхности полимера, а также скорость набухания и (или) растворения полимерной матрицы. Комплексообразование полимер-белок может приводить к изменению температурного интервала перехода клубок-глобула за счет образования микрогетерогенностей в растворе и проникновению полимерных цепей в межклеточный матрикс, что может затруднять последующий процесс открепления клеточных пластов. Целью данной работы стало установление влияния белков на температуру фазового перехода клубок-глобула, микроструктуру и микродинамику водных растворов ПНИПАМ. Для определения температуры фазового перехода использовался метод турбидиметрии, а для установления микроструктуры и микродинамики неоднородностей в растворах полимеров - спектроскопия электронного парамагнитного резонанса в рамках методик спинового зонда и спиновой метки.

В качестве объектов исследования были использованы 1% водные растворы ПНИПАМ в присутствии 2.5, 5 и 10% бычьего сывороточного альбумина (БСА). С использованием нитроксильного радикала TEMPO в качестве спинового зонда было показано, что добавление бычьего сывороточного альбумина (БСА) к раствору ПНИПАМ при температурах, близких к температуре фазового перехода (305 К), приводит к увеличению доли молекул зонда, находящихся в полимерно-белковых неоднородностях по сравнению с раствором без белка. При концентрациях белка порядка 10% образование неоднородностей в растворах наблюдалось уже при 273-295 К. Использование парамагнитной метки, ковалентно пришитой к полимерной цепи, позволяет отслеживать динамику непосредственно полимерной цепи. Было показано, что сигнал ЭПР спин-меченого ПНИПАМ близок к жесткому пределу вращения нитроксильного радикала со средним временем вращательной корреляции около 0.1 мкс. Также методом спектроскопии ЭПР с использованием спин-меченого ПНИПАМ показано, что коллапс полимерной цепи при 305 К происходит быстрее при добавлении БСА: доля неподвижных частиц метки в глобуле растёт с увеличением концентрации белка.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-73-00062.

Литература:

1. P. O'Connor, R. Yang, W. M. Carroll, et al., *Eur. Polym. J.* 2012. V. **48**, P. 1279
2. Т. А. Иванова, Е. М. Зубанова, А. А. Попова и др. // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. 2021. Т. 16, № 3. С. 33–41.

EFFECT OF ALBUMIN ON THE COIL TO GLOBULE PHASE TRANSITION IN
AQUEOUS SOLUTIONS OF PNIPAM

Simenido G. A., Zubanova E. M., Golubeva E. N.

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry

simenido@yandex.ru

Poly-N-isopropylacrylamide (PNIPAM) is one of the of stimuli-responsive polymers that undergo changes in physical and/or chemical properties in solutions in response to external stimuli, such as changes in temperature, pH, ionic strength, light irradiation. PNIPAM and its copolymers exhibit thermal sensitivity due to the coil to globule transition in aqueous solutions in the physiological temperature range, and therefore these polymers are applied in biomedicine. Supercritical carbon dioxide can be a medium for the synthesis and modification of such polymers. The use of scCO₂ as a medium for polymerization of acrylamide derivatives makes it possible to obtain polymers with a high molecular weight and a narrow molecular mass distribution due to the reaction in the precipitation regime [1]. In the case of modification in scCO₂, it is possible to obtain porous matrices doped with low molecular weight compounds [2].

Matrices of thermoresponsive polymers are used to obtain cell layers and three-dimensional cell structures. The factors that determine the adhesion and processes of cell detachment upon interaction with such matrices are the adsorption of proteins of the cell environment and proteins of the extracellular matrix on the polymer surface, as well as the rate of swelling and/or dissolution of the polymer matrix. Polymer-protein complexation can lead to a change in the temperature interval of the coil to globule transition due to the formation of micro- and nanoheterogeneities in solution and the penetration of polymer chains into the extracellular matrix, which can hinder the subsequent process of detachment of cell layers. The purpose of this work was to establish the effect of proteins on the coil to globule transition temperature, microstructure and microdynamics of aqueous solutions of PNIPAM. The turbidimetry method was used to determine the phase transition temperature, and electron paramagnetic resonance spectroscopy within the framework of spin probe and spin label techniques was used to establish the microstructure and microdynamics of inhomogeneities in polymer solutions.

Aqueous solutions of PNIPAM (1%) in the presence of 2.5, 5 and 10% bovine serum albumin (BSA) were chosen as studied objects. Using the TEMPO nitroxide radical as a spin probe, it was shown that the addition of BSA to a PNIPAM solution at temperatures close to the phase transition temperature (305 K) leads to an increase in amount of probe molecules located in polymer-protein inhomogeneities comparing to a protein-free solution. At protein

concentrations about 10%, the formation of inhomogeneities in solutions was observed at 273–295 K. The use of a paramagnetic label covalently attached to the polymer chain makes it possible to determine the dynamics of the polymer chain itself. It was shown that the EPR signal of spin-labeled PNIPAM is close to the rigid limit of rotation of the nitroxide radical with an average rotational correlation time 0.1 μ s. It was also shown by EPR spectroscopy using spin-labeled PNIPAM that the collapse of the polymer chain at 305 K occurs faster when BSA is added: the amount of slowly rotating label particles in the globule increases with increasing protein concentration.

This research was supported by the Russian Science Foundation (grant № 22-73-00062).

References:

1. P. O'Connor, R. Yang, W. M. Carroll, et al., *Eur. Polym. J.* 2012. V. **48**, P. 1279
2. T. A. Ivanova, E. M. Zubanova, A. A. Popova et al. // *Russian Journal of Physical Chemistry B.* 2022. V. 16, N. 7. P. 1208–1212.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА
УГЛЕРОДА ДЛЯ СТЕРИЛИЗАЦИИ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ, ПОМЕЩЕННЫХ В
СПЕЦИАЛИЗИРОВАННУЮ УПАКОВКУ

Немец Е.А.¹, Паренаго О.О.², Лажко А.Э.³, Белов В.Ю.⁴, Севастьянов В.И.^{1,4}

¹ *Национальный медицинский исследовательский центр трансплантологии и искусственных органов им. В.И. Шумакова, МЗ РФ, Москва, Россия.*

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

³ *Московский государственный Университет, Химический факультет, Москва, Россия.*

⁴ *Институт медико-биологических исследований и технологий, Москва, Россия.*

Сравнительно недавно сверхкритический диоксид углерода (ск-СО₂) стал использоваться как стерилизующий агент (Soares 2019. doi:10.1016/j.msec.2019.01.121). Одной из важных особенностей ск-СО₂ является проведение низкотемпературной стерилизации термолабильных изделий [Bernhardt 2015. doi:10.1371/journal.pone.0129205], а также возможность ее использования как альтернативу гамма- и газовой стерилизации.

Исследовали эффективность стерилизации в атмосфере ск-СО₂ образцов пористых каркасов в виде трубок диаметром 2 мм, полученных методом электроспиннинга из смеси полиоксибутирата-со-валерата и желатина (1:2), предназначенных для формирования тканеинженерных конструкций кровеносных сосудов малого диаметра. Образцы запечатывали в пакеты для паровой и газовой стерилизации «Sterina» и обрабатывали в течение 3 часов при давлении 300 атм., температуре 35° С и потоке ск-СО₂ 2.5 ± 0.5 ml/min на аппарате Speed™ SFE installation (Applied Separations, USA).

Было опробовано 4 режима:

1. Статический, чистый ск-СО₂;
2. Статический, ск-СО₂ с добавлением 2,5 мл. этанола;
3. Полупроточный: чередование статического и проточного режимов со сменой каждые 30 мин;
4. Полупроточный с добавлением этанола. Добавление этанола производили во время реализации проточного режима со скоростью 0,8 мл/мин.

Исследования на стерильность проводили согласно требованиям ГОСТ ISO 11737-2 «Стерилизация медицинских изделий. Микробиологические методы. Испытания на стерильность, проводимые при валидации процессов стерилизации». Все

экспериментальные образцы, полученные с применением всех изученных режимов, были признаны стерильными.

Исследованные режимы ск-СО₂ стерилизации не оказывали отрицательного действия на цитотоксичность образцов, гемолитическую активность и механические свойства.

Заключение.

1. Показана возможность стерилизации в атмосфере ск-СО₂ изделий медицинского назначения, запечатанных в специализированную упаковку, обеспечивающую сохранность стерильности после окончания процесса стерилизации и удаления изделия из сосуда высокого давления.
2. В случае пористых каркасов из полиоксибутирата-со-валерата и желатина добавление этанола для повышения эффективности стерилизации не является необходимым.
3. В дальнейшем планируется исследовать возможность применения предложенного способа для стерилизации изделий медицинского назначения различной природы и состава с осуществлением индивидуального подбора параметров обработки (режима, давления и времени обработки).

STUDY OF THE APPLICABILITY OF SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE FOR THE
STERILIZATION OF MEDICAL DEVICES PLACED IN SPECIALIZED PACKAGING

Nemets E.A.¹, Parenago O.O.², Lazhko A.E.³, Belov V.Yu.⁴, Sevastianov V.I.^{1,4}

¹ *Shumakov Federal Research Center of Transplantology and Artificial Organs, Ministry of Health of the Russian Federation, Moscow, Russia.*

² *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.*

³ *Chemical Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

⁴ *ANO Institute of Biomedical Research and Technology, Moscow, Russia.*

More recently, supercritical carbon dioxide (sc-CO₂) has emerged as a sterilizing agent (Soares 2019. doi:10.1016/j.msec.2019.01.121). One of the important features of sc-CO₂ is low-temperature sterilization of thermolabile products [Bernhardt 2015. doi:10.1371/journal.pone.0129205], as well as the possibility of using it as an alternative to gamma and gas sterilization.

The efficiency of sterilization in sc-CO₂ atmosphere of tubular porous scaffolds in the form of tubes with a diameter of 2 mm, obtained by electrospinning (Nanon-01A «MECC CO») from a mixture of polyoxybutyrate-co-valerate and gelatin (1:2) intended for the formation of tissue-engineered structures of small-diameter blood vessels, was studied. Samples were sealed in Sterina steam and gas sterilization bags and were treated for 3 hr by sc-CO₂ at a pressure of 300 bar, a temperature of 35° C in static conditions or with sc-CO₂ flow rate of 2.5 ± 0.5 ml/min at the Speed™ SFE installation (Applied Separations, USA).

Four processing modes were tested:

1. Static, pure sc-CO₂;
2. Static, sc-CO₂ with the addition of 2.5 ml. ethanol;
3. Semi-flow, alternating static and flow modes with a change every 30 minutes;
4. Semi-flow with the addition of ethanol. The addition of ethanol to was carried out during the implementation of the flow mode at a rate of 0.8 ml/min.

Sterility studies were carried out in accordance with the requirements of GOST ISO 11737-2 “Sterilization of medical devices. microbiological methods. Tests for sterility carried out during the validation of sterilization processes”. All experimental samples obtained using all the studied regimens were found to be sterile.

The studied modes of sc-CO₂ sterilization did not have any negative effect on the cytotoxicity of samples, hemolytic activity and mechanical properties.

Conclusion.

1. The possibility of sterilization in sc-CO₂ atmosphere of medical products sealed in a specialized package that ensures the preservation of sterility after the completion of the sterilization process and removal of the product from the pressure vessel is shown.
2. In the case of porous scaffolds of polyoxybutyrate-co-valerate and gelatin, the addition of ethanol to increase the sterilization efficiency is not necessary.
3. In the future, it is planned to investigate the possibility of using the proposed method for sterilizing medical devices of various nature and composition with the implementation of an individual selection of processing parameters (mode, pressure and processing time).

СТЕРИЛИЗАЦИЯ ТРАНСПЛАНТАТОВ СУХОЖИЛИЙ В СРЕДЕ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

А.А. Будаев¹, А.Ю. Николаев², Р.Р. Раффи³, Бондарев В.Б.¹, Боровкова Н.В.¹,
Файн А.М.¹, Черненькая Т.В.¹, Макаров М.С.¹, Ваза А.Ю.¹, Андреев Ю.В.¹,
Сторожева М.В.¹

1 - ГБУЗ «НИИ скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», 129090, Россия, г.Москва, Большая Сухаревская пл., д. 3

2 - ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук», 119991, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, 28

3 - Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Россия, г.Москва, Ленинские горы, дом 1с51

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

Обеспечение биологической безопасности является важным критерием при производстве трансплантатов на основе аллогенных тканей. Неотъемлемой характеристикой биологически безопасных изделий является их стерильность, отсутствие инфекционных и иммунологических осложнений при использовании трансплантата. Многие трансплантаты на основе аллогенных тканей (кость, твердая мозговая оболочка, перикард) выполняют барьерную и биомеханическую функции, без активной функциональной нагрузки. Напротив, использование аллогенных сухожилий подразумевает их активное участие в работе опорно-двигательного аппарата, что требует сохранения структурно-функциональных свойств сухожилия после всех процедур производства трансплантата, включая стерилизацию, в результате которой происходит значимое повреждение структуры соединительной ткани трансплантата. В этой связи важным является разработка способа, обеспечивающего сохранение жизнеспособности клеток сухожилия в процессе стерилизации для обеспечения нормального приживления и функционирования трансплантата. Целью данной работы является разработки способа получения стерильного аллогенного трансплантата сухожилия с возможностью длительного хранения при сверхнизких температурах, при этом сохраняющего нативную структуру ткани и физико-механические свойства. Наиболее перспективным методом стерилизации аллогенных сухожилий является обработка сверхкритическим диоксидом углерода (СК CO₂).

В работе использовали трансплантаты сухожилий *m. tibialis anterior*, забранных от доноров тканей. Для выявления значимых параметров сверхкритической стерилизации

сухожилий в сочетании с выбранными криоконсервантами были проведены физико-механические, бактериологические, гистологические исследования и опыты на животных.

При исследовании физико-механических свойств аллогенных трансплантатов было установлено, что при разных сроках обработки сухожилий сверхкритическим флюидом во всех экспериментальных образцах жесткость и предельное напряжение достоверно не отличались от аналогичных значений в контроле (нативные сухожилия). Уровень предельной деформации во всех экспериментальных образцах был достоверно ниже, чем в контроле (Рис. 1). Нагрузка при разрыве в образцах, обработанных в течение 1 часа, достоверно не отличалась от контроля, тогда как во всех остальных опытных группах (обработка 3-10 часов) нагрузка при разрыва была в 1,6-1,8 раз ниже, чем в контроле и в образцах, обработанных в течение 1 часа ($p < 0,05$). Были установлены оптимальные условия стерилизации – 35°C, 100 атм, 1 час с медленной декомпрессией.

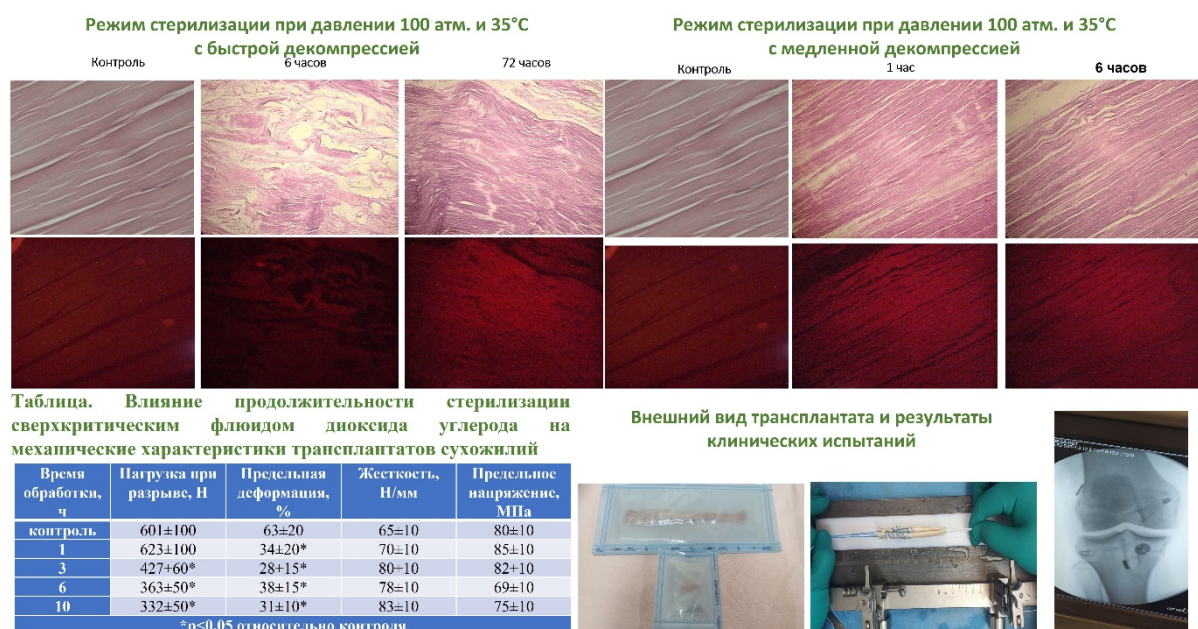


Рис. 1. Свойства образцов и результаты клинических испытаний.

На базе НИИ им. Н.В. Склифосовского был осуществлен первый опыт клинического применения полученных по разработанной технологии аллогенных трансплантатов для операции на передней крестообразной связке пациента. В данное время продолжают клинические испытания данных трансплантатов, а также научно-исследовательские работы по исследованию процессов стерилизации в сверхкритических условиях для последующего совершенствования и масштабирования технологии.

Благодарности: Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

STERILIZATION OF TENDON GRAFTS IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

A.A. Budaev¹, A.Yu. Nikolaev², R.R. Raffi³, Bondarev V.B.¹, Borovkova N.V.¹, Fine A.M.¹, Chernenkaya T.V.¹, Makarov M.S.¹, Vaza A.Yu.¹, Andreev Yu.V.¹, Storozheva M.V.¹

1 - N.V. Sklifosovsky Research Institute for Emergency Medicine, Moscow, Russia

2 - INEOS RAS, Moscow, Russia

3 - MSU, Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, Moscow, Russia

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

Ensuring biological safety is an important criterion in the production of transplants based on allogeneic tissues. An integral characteristic of biologically safe products is their sterility, the absence of infectious and immunological complications in transplantation. Many grafts based on allogeneic tissues (bone, dura mater, pericardium) perform barrier and biomechanical functions without active functional load. On the contrary, the use of allogeneic tendons implies their active participation in the functioning of the musculoskeletal system, which requires the preservation of the structural and functional properties of the tendon after all transplant production procedures, including sterilization, which results in significant damage to the connective tissue structure of the transplant. In this regard, it is important to develop new methods that ensure the preservation of the viability of tendon cells during sterilization to ensure normal engraftment and functioning of the graft. The aim of this work is to develop a method for obtaining a sterile allogeneic tendon graft with the possibility of long-term storage at ultra-low temperatures, while maintaining the native tissue structure and physical and mechanical properties. The most promising method for sterilization of allogeneic tendons is treatment with supercritical carbon dioxide (SC CO₂).

We used tendon grafts *m. tibialis anterior* taken from tissue donors. To identify significant parameters of supercritical tendon sterilization in combination with selected cryoprotector, physical-mechanical, bacteriological, histological studies and experiments on mice were carried out.

In the study of the physical and mechanical properties of allogeneic grafts, it was found that at different expositions of tendons in supercritical fluid in all experimental samples, the stiffness and ultimate stress did not significantly differ from similar values in the control (native tendons). The level of ultimate strain in all experimental samples was significantly lower than in the control (Fig. 1). The load at break in the samples treated for 1 hour did not significantly differ from the control, while in all other experimental groups (treatment for 3-10 hours), the load at break was 1.6-1.8 times lower than in the control and in samples treated for 1 hour ($p < 0.05$). Optimal sterilization conditions were established - 35°C, 100 atm, 1 hour with slow decompression.

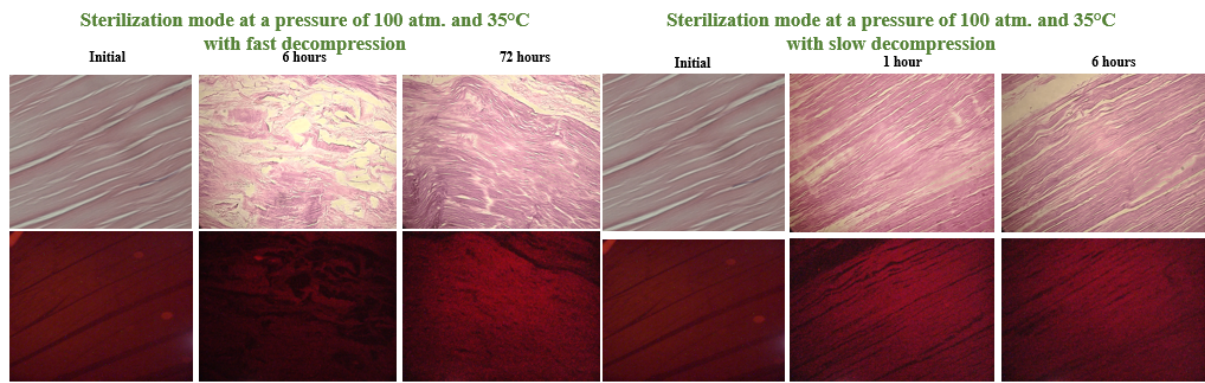


Table. Influence of Sterilization Duration with Supercritical Carbon Dioxide on Mechanical Characteristics of Tendon Grafts

Time, h	Load, N	Strain, %	Stiffness, N/mm	Stress, MPa
Initial	601±100	63±20	65±10	80±10
1	623±100	34±20*	70±10	85±10
3	427±60*	28±15*	80±10	82±10
6	363±50*	38±15*	78±10	69±10
10	332±50*	31±10*	83±10	75±10

*p<0,05 to initial

Graft appearance and clinical trial results



Fig. 1. Properties of samples and results of clinical trials.

In N.V. Sklifosovsky Research Institute for Emergency Medicine, the first trial of clinical application of allogeneic grafts obtained by the developed technology for surgery on the patient's anterior cruciate ligament was carried out. Currently, clinical trials of these transplants are ongoing, as well as research work on the study of sterilization processes in supercritical conditions for the subsequent improvement and scaling of the technology.

Acknowledgments: This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Contract No. 075-03-2023-642)

ПОДБОР УСЛОВИЙ ДЕЗОКСИГЕНАЦИИ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ В
СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ГЕКСАНЕ

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

¹*Тверской государственный университет, г. Тверь*

²*Тверской государственный технический университет, г. Тверь*

a.a.stepacheva@mail.ru

Синтезу биодизеля уделяется большое внимание во всем мире, так как он является одним из первых альтернативных видов топлива с эквивалентными дизельному топливу свойствами [1]. Биодизель – выгодный альтернативный источник энергии по многим причинам. Он обладает высокой биоразлагаемостью и считается углероднейтральным. По сравнению с дизельным топливом биодизель дает незначительные выбросы оксидов серы и азота, а также окиси углерода [2]. Сырьем для биодизеля служат масличные культуры, к которым относятся подсолнечник, соя, рапс, пальмовое масло. В последнее время все чаще используют непищевые масла, такие как масло жожоба, ятрофы, табака, финика. В качестве сырья также можно рассматривать свиное сало, птичий жир и говяжий жир. В последнее время внимание также переключилось на отработанные кулинарные масла, что решает проблему их утилизации [1, 3].

Для преодоления некоторых типичных недостатков первого поколения биодизеля, вызванных высоким содержанием кислорода, относительно низкой теплотворной способностью, низкой стабильностью при хранении, высокой вязкостью и плотностью [4], производство второго поколения биотоплив фокусируется на процессах дезоксигенации масел и жиров.

В данной работе приводятся результаты исследования влияния технологических параметров на процесс дезоксигенации с использованием сверхкритического растворителя н-гексана. Использование н-гексана является предпочтительным из-за его низкой критической точки ($T_c = 234,5$ °С, $P_c = 3,02$ МПа), кроме того в ранних исследованиях была показана высокая эффективность сверхкритического гексана, как растворителя в деоксигенировании [5, 6]. В качестве модельного соединения для подбора оптимальных условий получения углеводородов дизельного ряда методом дезоксигенации использовалась стеариновая кислота. В качестве катализатора использовался 5%Ni-MN-270. Синтез катализатора проводился согласно методике, представленной в работе [6]. Процесс осуществлялся в мультиреакторной системе PARR – 5000 (Parr Instrument, USA). Анализ жидкой фазы проводили с использованием газового хроматографа GC-2010 и

масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Количественное определение проводили с использованием калибровочных кривых.

В ходе проведенных экспериментов были выбраны следующие условия проведения процесса дезоксигенации стеариновой кислоты в сверхкритических условиях:

- растворитель – н-гексан;
- катализатор - 5%Ni-MN-270 (размер гранул – 80 мкм);
- скорость перемешивания – 1000 об/мин;
- температура – 270 °С;
- парциальное давление водорода – 3,0 МПа;
- концентрация субстрата – 33,3 г/л;
- масса катализатора – 0,05 г.

При выбранных условиях за 120 минут достигается 100% конверсия субстрата, а выход C₁₅-C₁₇ алканов составляет 75,7%.

Список источников

[1] Ahmad A.L., Mat Yasin N.H., Derek C.J.C., Lim J.K. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 584.

[2] Khan S.A., Rashmi, Hussain M.Z., Prasad S., Banerjee U.C. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2009**, *13*, 2361.

[3] Balat M., Balat H. *Appl. Energy.* **2010**, *87(6)*, 1815.

[4] Li D., Xin H., Du X., Hao X., Liu Q., Hu C. *Sci. Bull.* **2015**, *60*, 2096.

[5] Stepacheva A.A., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. *Chem. Eng. Trans.* **2019**, *76*, 985.

[6] Stepacheva A.A., Markova M.E., Bykov A.V., Sidorov A.I., Sulman M.G., Matveeva V.G., Sulman E.M. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **2018**, *125*, 213.

SELECTION OF CONDITIONS FOR DEOXYGENATION OF STEARIC ACID IN
SUPERCRITICAL HEXANE

Schipanskaya E.O.¹, Stepacheva A.A.², Matveeva V.G.^{1,2}, Sulman M.G.²

¹*Tver State University, Tver*

²*Tver State Technical University, Tver*

a.a.stepacheva@mail.ru

Much attention in the world is paid to the synthesis of biodiesel, as it is one of the first alternative fuels with properties equivalent to diesel fuel [1]. Biodiesel is a profitable alternative energy source for many reasons. It has a high biodegradability and is considered to be carbon neutral. Compared with diesel fuel, biodiesel produces insignificant emissions of sulfur and nitrogen oxides, as well as carbon monoxide [2]. The raw materials for biodiesel are vegetable oils, which include sunflower, soy, rapeseed, palm oil. Recently, non-edible oils, such as jojoba, jatropha, tobacco, etc. have been increasingly used. Pork fat, poultry fat and beef fat can also be considered as raw materials. Recently, attention has also shifted to used cooking oils, which solves the problem of their disposal [1, 3].

To overcome some typical disadvantages of the first generation of biodiesel caused by high oxygen content, relatively low calorific value, low storage stability, high viscosity and density [4], the production of the second generation of biofuels focuses on the processes of deoxygenation of oils and fats.

This paper presents the results of a study of the effect of process conditions on the deoxygenation of stearic acid using the supercritical solvent n-hexane. The use of n-hexane is preferred because of its low critical point ($T_c = 234.5$ °C, $P_c = 3.02$ MPa), in addition, early studies have shown the high efficiency of supercritical hexane as a solvent in deoxygenation [5, 6]. Stearic acid was used as a model compound for the selection of optimal conditions for the production of diesel hydrocarbons by deoxygenation. 5%Ni-MN-270 was used as a catalyst. The synthesis of the catalyst was carried out according to the methodology presented in [6]. The process was carried out in a multi-reactor system PARR - 5000 (Parr Instrument, USA). Liquid phase analysis was performed using GC-2010 gas chromatograph and GCMS-QP2010S mass spectrometer (SHIMADZU, Japan). Quantitative determination was carried out using calibration curves.

In the experiments, the following conditions were selected for the deoxygenation of stearic acid under supercritical conditions:

- solvent – n-hexane;

- catalyst - 5%Ni-MN-270 (granule size – 80 microns);
- mixing speed – 1000 rpm;
- temperature – 270 °C;
- partial pressure of hydrogen – 3.0 MPa;
- substrate concentration – 33.3 g/L;
- the mass of the catalyst - 0.05 g.

Under the selected conditions, 100% substrate conversion is achieved in 120 minutes, and the yield of C₁₅-C₁₇ alkanes is 75.7%.

References

- [1] Ahmad A.L., Mat Yasin N.H., Derek C.J.C., Lim J.K. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 584.
- [2] Khan S.A., Rashmi, Hussain M.Z., Prasad S., Banerjee U.C. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2009**, *13*, 2361.
- [3] Balat M., Balat H. *Appl. Energy.* **2010**, *87(6)*, 1815.
- [4] Li D., Xin H., Du X., Hao X., Liu Q., Hu C. *Sci. Bull.* **2015**, *60*, 2096.
- [5] Stepacheva A.A., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. *Chem. Eng. Trans.* **2019**, *76*, 985.
- [6] Stepacheva A.A., Markova M.E., Bykov A.V., Sidorov A.I., Sulman M.G., Matveeva V.G., Sulman E.M. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **2018**, *125*, 213.

ДЕЗОКСИГЕНАЦИЯ СМЕСИ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ПРОПАНОЛЕ-2

Дмитриева А.А.¹, Степачёва А.А.², Матвеева В.Г.^{1,2}, Сульман М.Г.²

¹*Тверской государственный университет, г. Тверь*

²*Тверской государственный технический университет, г. Тверь*

anastasia.dm.vip@yandex.ru

Исследования в области переработки лигноцеллюлозной биомассы для получения бионефти путем быстрого пиролиза [1] и ее использования для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью и топлива [2, 3] в последние годы становятся все более интенсивными из-за истощения ископаемого сырья и формирования углерод-нейтральной политики в мире. Одной из наиболее важных областей исследований в области конверсии бионефти [4] является каталитическая деоксигенация, в процессе которой получают такие соединения, как бензол, толуол, а также циклоалканы. Хотя процесс деоксигенации фенольных соединений исследуется в течение нескольких десятилетий и было показано, что он является многообещающим, конверсия бионефти в ценные продукты по-прежнему остается сложной задачей. Основными проблемами являются дезактивация катализаторов, полимеризация фенольных соединений при повышенных температурах и использование реальной бионефти, которая содержит различные соединения и каталитические яды [5].

В данной работе был изучен процесс каталитической деоксигенации смеси фенольных соединений (фенол, гваякол, анизол, вератрол) в среде сверхкритического пропанола-2. Процесс осуществлялся в мультиреакторной системе PARR – 5000 (Parr Instrument, USA). В реактор вносили точно взвешенное количество катализатора, 3 г смеси указанных фенольных соединений (1:1:1:1), 30 мл пропанола-2. В качестве катализатора использовали никель, нанесенный на шунгит [6]. Реактор герметизировали и трижды продували азотом. После продувки устанавливали рабочее парциальное давление водорода – 10-30 атм и температуру – 230-300 °С. С целью сохранения равновесия и сверхкритических условий, отбор проб в ходе процесса не производили. Для определения концентраций субстрата и продуктов реакции проводили варьирование времени процесса, а отбор проб осуществляли после охлаждения реакционной смеси и конденсации продуктов. Анализ жидкой фазы проводили с использованием газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Анализ газовой фазы проводили методом газовой хроматографии с использованием газового хроматографа Кристаллюкс 4000, снабженного пламенно-ионизационным детектором и катарометром. Количественное определение проводили с использованием калибровочных кривых.

При исследовании каталитической активности 10% Ni, нанесенного на шунгит, в дезоксигенации фенольных соединений было найдено, что предложенный катализатор обеспечивает более высокую активность и конверсию кислородсодержащих соединений по сравнению с 10%Ni/Al₂O₃ и 10%Ni/SiO₂. Это можно объяснить более высокой адсорбционной способностью шунгита. Катализатор на основе шунгита также обеспечивает более высокий выход бензола (до 90 мас. %) по сравнению с 10%-Ni/Al₂O₃ и 10%-Ni/SiO₂. Оптимальными условиями конверсии фенольных соединений были выбраны температура – 280 °С, парциальное давление водорода – 10 атм, соотношение сырье-катализатор – 10:1.

Работа выполнена в рамках программы У.М.Н.И.К (№17259ГУ/2022 от 05.04.2022 г.).

Список источников

- [1] Hussin M.H., Rahim A.A., Ibrahim M.N.M., Brosse N. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *49*, 23.
- [2] Kasakov S., Shi H., Camaioni D.M., Zhao C., Baráth E., Jentys A., Lercher J.A. *Green Chem.* **2015**, *17*, 5079.
- [3] Koranyi T.I., Hensen E.J.M. *Catal. Lett.* **2017**, *147*, 1722.
- [4] Oh S., Choi H.S., Choi I.G., Choi J.W. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 15116.
- [5] Mäki-Arvela P., Murzin D.Yu. *Catalysts* **2017**, *7*, 265.
- [6] Stepacheva A.A., Markova M.E., Schipanskaya E.O., Matveeva V.G., Sulman M.G., *Chemical Engineering Transactions*, **2021**, *88*, 283.

DEOXYGENATION OF PHENOLIC COMPOUNDS IN SUPERCRITICAL PROPANOL-2

Dmitrieva A.A.¹, Stepacheva A.A.², Matveeva V.G.^{1,2}, Sulman M.G.²

¹*Tver State University, Tver*

²*Tver State Technical University, Tver*

anastasia.dm.vip@yandex.ru

Research in the field of processing of lignocellulose biomass to produce bio-oil by fast pyrolysis [1] and its use to produce high-value-added products and fuel [2, 3] has become increasingly intensive in recent years due to the depletion of fossil feedstock and the formation of a carbon-neutral policy in the world. One of the most important areas of research in the field of bio-oil conversion [4] is catalytic deoxygenation allowing the compounds such as benzene, toluene, and cycloalkanes to be obtained. Although the process of deoxygenation of phenolic compounds has been studied for several decades and has been shown to be promising, the conversion of bio-oil into valuable products remains a difficult task. The main problems are the deactivation of catalysts, polymerization of phenolic compounds at high temperatures and the use of real bio-oil, which contains various compounds and catalytic poisons [5].

In this work, the process of catalytic deoxygenation of a mixture of phenolic compounds (phenol, guaiacol, anisole, veratrol) in a supercritical propanol-2 medium was studied. The process was carried out in a multi-reactor system PARR - 5000 (Parr Instrument, USA). A catalyst, 3 g of a mixture of the phenolic compounds (1:1:1:1), and 30 mL of propanol-2 were introduced into the reactor. Nickel deposited on shungite was used as a catalyst [6]. The reactor was sealed and purged with nitrogen three times. After purging, the working partial pressure of hydrogen was set to 10-30 atm and the temperature was 230-300 °C. In order to maintain equilibrium and supercritical conditions, sampling was not performed during the process. To determine the concentrations of the substrate and reaction products, the process time was varied, and sampling was carried out after cooling of the reaction mixture and condensation of the products. Liquid phase analysis was performed using GC-2010 gas chromatograph and GCMS-QP2010S mass spectrometer (SHIMADZU, Japan). The gas phase was analyzed by gas chromatography using a Crystallux 4000 gas chromatograph equipped with a flame ionization detector and a catarometer. Quantitative determination was carried out using calibration curves.

When studying the catalytic activity of 10% Ni deposited on shungite in the deoxygenation of phenolic compounds, it was found that the proposed catalyst provides higher activity and conversion of oxygen-containing compounds compared to 10%Ni/Al₂O₃ and 10%Ni/SiO₂. This can be explained by the higher adsorption capacity of shungite. The shungite-

based catalyst also provides a higher benzene yield (up to 90 wt. %) compared to 10%-Ni/Al₂O₃ and 10%-Ni/SiO₂. The optimal conditions for the conversion of phenolic compounds were chosen: temperature – 280 ° C, partial pressure of hydrogen – 10 atm, the ratio of raw materials-catalyst – 10:1.

The work is financially supported by the Foundation for the Promotion of Innovation (grant №17259ГҮ/2022 from 05.04.2022 г.).

References

- [1] Hussin M.H., Rahim A.A., Ibrahim M.N.M., Brosse N. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *49*, 23.
- [2] Kasakov S., Shi H., Camaioni D.M., Zhao C., Baráth E., Jentys A., Lercher J.A. *Green Chem.* **2015**, *17*, 5079.
- [3] Koranyi T.I., Hensen E.J.M. *Catal. Lett.* **2017**, *147*, 1722.
- [4] Oh S., Choi H.S., Choi I.G., Choi J.W. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 15116.
- [5] Mäki-Arvela P., Murzin D.Yu. *Catalysts* **2017**, *7*, 265.
- [6] Stepacheva A.A., Markova M.E., Schipanskaya E.O., Matveeva V.G., Sulman M.G., *Chemical Engineering Transactions*, **2021**, *88*, 283.

ПОДБОР УСЛОВИЙ ГИДРОКРЕКИНГА АНТРАЦЕНА
В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Монжаренко М.А., Степачёва А.А., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.

Тверской государственный технический университет, г. Тверь

a.a.stepacheva@mail.ru

В связи с повышением требований к безопасности рабочих условий, строгим контролем за экологичностью проектов, а также уменьшением степени загрязненности топлив, смазочных материалов и химических продуктов возникает потребность в поиске новых способов очистки и переработки нефтей и нефтепродуктов с целью максимального снижения содержания полиароматических и серосодержащих веществ в их составе [1]. Гидропереработка, которая включает гидроконверсию, гидрокрекинг, гидрообработку, гидрирование, гидроочистку и гидроизомеризацию, играет важную роль в повышении качества нефтяных продуктов и соответствия их жестким требованиям качества [2-4]. В настоящее время проводятся большие работы в области гидрообработки из-за возросших требований к удалению гетероатомов, а также снижению содержания полиароматических углеводородов.

Процесс гидрокрекинга полиароматических соединений (Рис. 1) на примере антрацена (1) осуществляется путем его частичного гидрирования до дигидроантрацена (2) с последующим гидрогенолизом С-С связей 9 и 10 атома углерода с получением дифенилметанового производного (4) и моноароматических углеводородов группы БТК (бензол, толуол, ксилол) (5-7). Тетрагидроантрацен (3) является побочным продуктом гидрокрекинга [5].

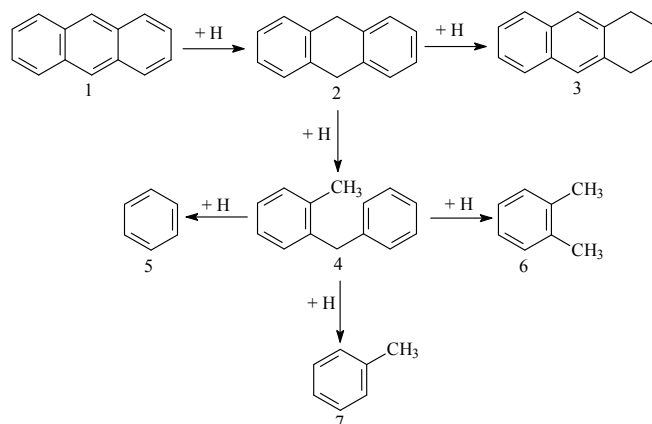


Рис. 1. Схема гидрокрекинга антрацена

В данной работе были проведены исследования по выбору катализаторов и условий (давления и температуры) проведения гидрокрекинга антрацена с целью получения максимального выхода о-ксилола. Источником атомарного водорода служит пропанол-2, который в сверхкритическом состоянии способен дегидрироваться до ацетона в присутствии окислительно-восстановительных катализаторов.

Процесс гидрокрекинга антрацена осуществлялся в мультиреакторной системе PARR – 5000 (Parr Instrument, USA). Анализ жидкой фазы проводили с использованием газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Анализ газовой фазы проводили с помощью газового хроматографа Кристаллюкс 4000. Количественное определение проводили с использованием калибровочных кривых.

При анализе газовой фазы были обнаружены продукты дегидрирования пропанола-2 (ацетон и водород), а также в следовых количествах продукт крекинга антрацена (метан). Анализ жидкой фазы показал присутствие продуктов гидрирования антрацена (ди- и тетрагидроантрацен), а также продуктов его крекинга (бензол, толуол, ксилол, дифенилметан). В данной работе проведен подбор условий гидрокрекинга антрацена с целью получения о-ксилола. По результатам исследования оптимальными условиями для проведения процесса гидрокрекинга антрацена для получения о-ксилола является температура - 260°C и начальное давление азота – 4.0 МПа. При этом достигается 100% конверсия сырья при выходе о-ксилола, – 72.3%.

Список источников

- [1] Ortiz H., Ramirez J., Cuevas R., Marroquin G., Ancheyta J. *Abstr Pap Am Chem.* **2012**, 39, 244.
- [2] Ortiz-Moreno H., Ramirez J., Sanchez-Minero F., Cuevas R., Ancheyta J. *Energy Fuel.* **2014**, 130, 263.
- [3] Du H., Li M., Liu D., Ren Y.Y., Duan Y.J. *Appl. Petrochem. Res.* **2015**, 5, 89.
- [4] Angeles M.J., Leyva C., Ancheyta J., Ramirez S. *Catal. Today* **2014**, 220, 274.
- [5] Du H., Fairbridge C., Yang H., Ring Z. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, 294, 1.

SELECTION OF CONDITIONS FOR ANTHRACENE HYDROCRACKING IN
SUPERCRITICAL SOLVENT

Monzharenko M.A., Stepacheva A.A., Matveeva V.G., Sulman M.G.

Tver State Technical University, Tver

a.a.stepacheva@mail.ru

Due to the increased requirements for the safety of working conditions, strict control over the environmental friendliness of projects, as well as reducing the degree of contamination of fuels, lubricants and chemical products, there is a need to find new ways to process oils and petroleum products in order to minimize the content of polyaromatic and sulfur-containing substances in their composition [1]. Hydrotreatment, which includes hydroconversion, hydrocracking, hydrotreatment, hydrogenation, and hydroisomerization, plays an important role in improving the quality of oil products and their compliance with strict quality standards [2-4]. Currently, extensive work is being carried out in the field of hydrotreatment due to increased requirements for the removal of heteroatoms, as well as a decrease in the content of polyaromatic hydrocarbons.

The process of hydrocracking of polyaromatic compounds (Fig. 1) on the example of anthracene (1) is carried out by its partial hydrogenation to dihydroanthracene (2), followed by hydrogenolysis of 9 and 10 C-C bonds to obtain a diphenylmethane derivative (4) and monoaromatic hydrocarbons of the BTX group (benzene, toluene, xylene) (5-7). Tetrahydroanthracene (3) is a by-product of hydrocracking [5].

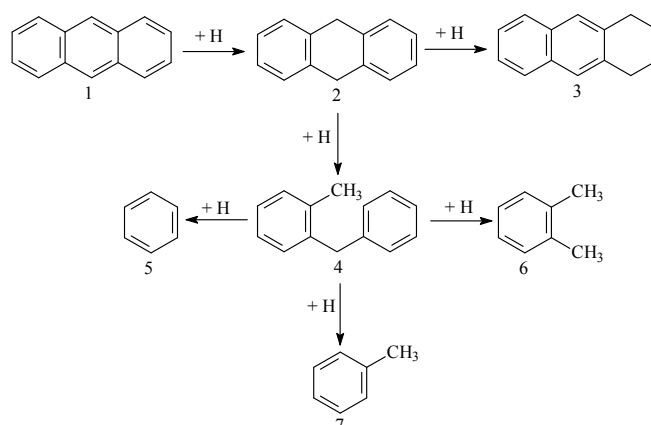


Fig. 1. Anthracene hydrocracking scheme

In this work, studies were carried out on the choice of catalysts and conditions (pressure and temperature) for the hydrocracking of anthracene in order to obtain the maximum yield of o-

xylene. The source of atomic hydrogen is propanol-2, which in the supercritical state is capable of dehydrogenating to acetone in the presence of redox catalysts.

The process of anthracene hydrocracking was carried out in a multi-reactor system PARR - 5000 (Parr Instrument, USA). Liquid phase analysis was performed using GC-2010 gas chromatograph and GCMS-QP2010S mass spectrometer (SHIMADZU, Japan). The gas phase was analyzed using a Crystallux 4000 gas chromatograph. Quantitative determination was carried out using calibration curves.

The analysis of the gas phase revealed the products of propanol-2 dehydrogenation (acetone and hydrogen), as well as trace amounts of anthracene cracking product (methane). Liquid phase analysis showed the presence of anthracene hydrogenation products (di- and tetrahydroanthracene), as well as its cracking products (benzene, toluene, xylene, diphenylmethane). In this work, the selection of conditions for the hydrocracking of anthracene in order to obtain o-xylene was carried out. According to the results of the study, the optimal conditions for carrying out the anthracene hydrocracking process to obtain o-xylene are a temperature of 260 ° C and an initial nitrogen pressure of 4.0 MPa. At the same time, 100% conversion of feedstock is achieved at the yield of o-xylene - 72.3%.

References

[1] Ortiz H., Ramirez J., Cuevas R., Marroquin G., Ancheyta J. *Abstr Pap Am Chem.* **2012**, 39, 244.

[2] Ortiz-Moreno H., Ramirez J., Sanchez-Minero F., Cuevas R., Ancheyta J. *Energy Fuel.* **2014**, 130, 263.

[3] Du H., Li M., Liu D., Ren Y.Y., Duan Y.J. *Appl. Petrochem. Res.* **2015**, 5, 89.

[4] Angeles M.J., Leyva C., Ancheyta J., Ramirez S. *Catal. Today* **2014**, 220, 274.

[5] Du H., Fairbridge C., Yang H., Ring Z. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, 294, 1.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ ИММОБИЛИЗАЦИИ ЛИПАЗЫ ДЛЯ РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ МАСЕЛ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂

Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.

Тверской государственный технический университет, г. Тверь

lakina@yandex.ru

В данном исследовании был оптимизирован метод иммобилизации фермента на оксид кремния и магнитные наночастицы с помощью ковалентной сшивки фермента с функциональными группами, находящегося на поверхности модифицированного носителя. В качестве модифицирующих агентов использовали аминопропил-3-этоксисилан, а для магнитных наночастиц применяли дополнительно стабилизацию цитратом натрия, в качестве сшивающего агента применяли глутаровый диальдегид. Активность гетерогенизированного фермента определяли методом Ота-Ямада и фиксировали те значения, которым соответствует наиболее высокая активность иммобилизованного фермента (А) в ед./мг.

Оптимизация методов иммобилизации проводилась при последовательном варьировании концентрации каждого из модифицирующих агентов: аминопропилтриэтоксисилана (APTS), глутарового диальдегида (Glu), цитрата натрия (Na₃C₆H₅O₇) - 0.1-0.5 мг/мл; а также активного компонента биокатализатора - панкреатической липазы (Lip): 0.001-0.005 мг/мл.

Таким образом, выявлены оптимальные концентрации модификаторов поверхности SiO₂ и магнитных наночастиц Fe₃O₄, обеспечивающие наиболее эффективную иммобилизацию Lip:

– на 1 г SiO₂: 0.25 мг/мл раствора APTS; 0.2 мг/мл раствора глутарового диальдегида и 0.002 мг/мл Lip;

– на 1 г Fe₃O₄: 0.5 мг/мл раствора APTS или 0.2 мг/мл раствора Na₃C₆H₅O₇; 0.3 мг/мл раствора глутарового диальдегида и 0.15 мг/мл; 0.002 мг/мл Lip.

Активность биокатализатора гетерогенизированного с помощью подложки SiO₂ составила 190 ед./мг, гетерогенизированного с помощью магнитных наночастиц, стабилизированных Na₃C₆H₅O₇ – 200 ед./мг, а на магнитных наночастицах модифицированных аминопропилтриэтоксисиланом активность фермента составила 250 ед./мг.

Для выбора оптимальных параметров проведения эффективных и селективных липазокатализируемых реакций переэтерификации растительного масла в

сверхкритической среде диоксида углерода с помощью синтезированных биокатализаторов были проведены эксперименты в интервале рН от 4.1 до 9.1.

Максимальная активность липазы (рис.1) наблюдалась при рН 6.5 – 7.2. При рН ниже 6 и выше 8 активность биокатализатора сильно уменьшалась: менее 140 г/ед. Вероятно, это связано с тем, что фермент, иммобилизованный на магнитные наночастицы при рН 6.5 – 7.2, имеет большее сродство к субстрату за счет увеличения числа доступных активных центров липазы.

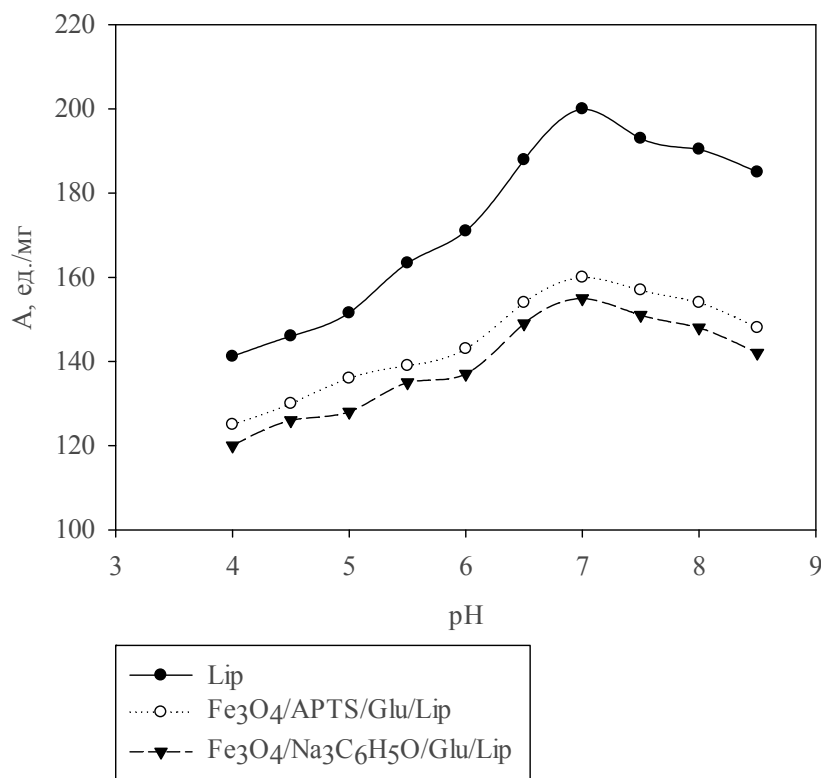


Рис. 1 – Влияние рН на активность биокатализаторов ($t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$)

В результате проведенных исследований оптимизированы методики иммобилизации липазы на неорганический носитель SiO₂, а также на стабилизированные и модифицированные магнитные наночастицы Fe₃O₄ (МНЧ).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 21-19-00192).

**INVESTIGATION OF EFFECTIVE METHODS OF LIPASE IMMOBILIZATION FOR OIL
TRANSESTERIFICATION REACTION IN SUPERCRITICAL CO₂**

Lakina N.V., Doluda V.Yu., Matveeva V.G., Sulman M.G.

Tver State Technical University, Tver

lakina@yandex.ru

In this study, the method of immobilization of the enzyme on silicon oxide and magnetic nanoparticles by covalent crosslinking of the enzyme with functional groups located on the surface of the modified carrier was optimized. Aminopropyl-3-ethoxysilane was used as modifying agents, and additional stabilization with sodium citrate was used for magnetic nanoparticles, glutaraldehyde was used as a crosslinking agent.

The activity of the heterogenized enzyme was determined by the Ota-Yamada method and the values corresponding to the highest activity of the immobilized enzyme (A) in units/mg were fixed.

The methods of immobilization were optimized by sequentially varying the concentration of each of the modifying agents: aminopropyltriethoxysilane (APTES), glutaraldehyde (Glu), sodium citrate (Na₃C₆H₅O₇) - 0.1-0.5 mg/mL; as well as the active component of the biocatalyst - pancreatic lipase (Lip): 0.001-0.005 mg/mL.

Thus, optimal concentrations of SiO₂ surface modifiers and Fe₃O₄ magnetic nanoparticles have been identified, providing the most effective Lip immobilization:

– per 1 g of SiO₂: 0.25 mg/mL of APTES solution; 0.2 mg/mL of glutaraldehyde solution and 0.002 mg/mL of Lip;

– per 1 g of Fe₃O₄: 0.5 mg/mL of APTES solution or 0.2 mg/mL of Na₃C₆H₅O₇ solution; 0.3 mg/ml of glutaraldehyde solution and 0.15 mg/mL; 0.002 mg/mL of Lip.

The activity of a biocatalyst heterogenized with a SiO₂ substrate was 190 units/mg, heterogenized with magnetic nanoparticles stabilized with Na₃C₆H₅O₇ – 200 units/mg, and on magnetic nanoparticles modified with aminopropyltriethoxylane, the enzyme activity was 250 units/ mg. To select the optimal parameters for effective and selective lipase-catalyzed reactions of vegetable oil transesterification in a supercritical carbon dioxide medium using synthesized biocatalysts, experiments were carried out in the pH range from 4.1 to 9.1. The maximum lipase activity (Fig.1) was observed at pH 6.5 - 7.2. At pH below 6 and above 8, the activity of the biocatalyst decreased significantly: less than 140 g/unit. This is probably due to the fact that the enzyme immobilized on magnetic nanoparticles at pH 6.5 – 7.2 has a greater affinity for the substrate due to an increase in the number of available active lipase centers.

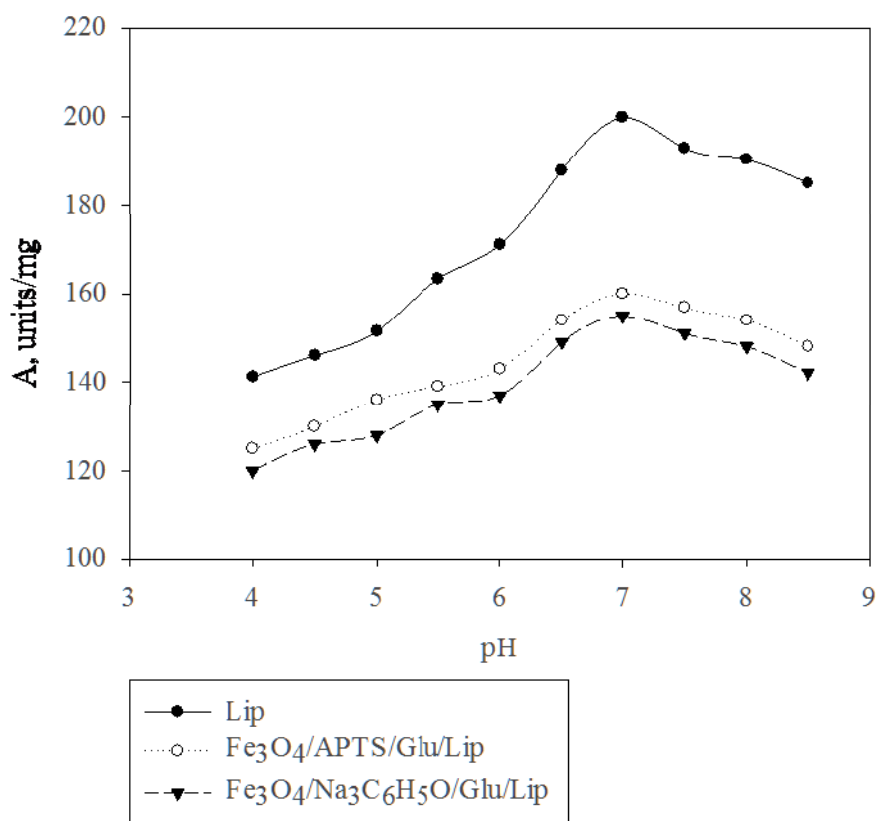


Fig. 1 – The effect of pH on the activity of biocatalysts ($t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$)

As a result of the conducted studies, the methods of immobilization of lipase on an inorganic SiO₂ carrier, as well as on stabilized and modified Fe₃O₄ magnetic nanoparticles (MNPs) have been optimized.

The work was financially supported by the Russian Science Foundation (grant 21-19-00192).

КОНВЕРСИЯ СМЕСИ АНИЗОЛ-ТИОФЕН В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Емельянова С.Д., Степачёва А.А., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.

Тверской государственный технический университет, г. Тверь

emelyanovasofiya@rambler.ru

В рамках современного устойчивого развития общества разработка новых подходов к получению жидкого топлива является актуальной задачей [1]. Растущий спрос на бензин и дизельное топливо высокого качества приводит к увеличению исследований в области возобновляемых источников энергии [2]. Однако, существующие виды топлива из возобновляемых источников, таких как биомасса имеют гораздо более высокие цены по сравнению с нефтяными топливами, так как их производство требует больших капитальных вложений [3]. Кроме того, биодизельное топливо и биобензин содержат только часть дистиллятов нефтяного топлива, поэтому необходим дополнительный процесс смешивания.

Для снижения себестоимости производства биотоплива за счет использования существующей инфраструктуры нефтеперерабатывающего завода был предложен подход совместной переработки бионефти и нефти в существующих установках гидроочистки [4]. В последние десятилетия исследования по кинетике [5], моделированию [6] и оптимизации [7] совместной переработки бионефти и нефтяного сырья все еще остаются актуальными из-за сложности процесса и поиска новых путей повышения его эффективности. В данной работе приводятся исследования по возможности применения сверхкритических растворителей для совместной переработки бионефти и нефтяного сырья. Так как оба вида сырья являются сложными по составу, а процесс переработки включает множество параллельных реакций, в приведенном исследовании основной целью было изучение совместного протекания дезоксигенации и десульфирования с использованием модельных соединений – анизола и тиофена.

Процесс совместной конверсии осуществлялся в мультиреакторной системе PARR – 5000 (Parr Instrument, USA). В реактор вносили точно взвешенное количество катализатора, 1,000 г смеси, состоящей из анизола и тиофена в различном массовом соотношении, 30 мл растворителя. В качестве растворителя использовался пропанол-2. Реактор герметизировали и трижды продували азотом. После продувки устанавливали рабочее парциальное давление азота – 5-25 атм и температуру – 250-280 °С. С целью сохранения равновесия и сверхкритических условий, отбор проб в ходе процесса не производили. Для определения концентраций субстрата и продуктов реакции проводили

варьирование времени процесса, а отбор проб осуществляли после охлаждения реакционной смеси и конденсации продуктов. Анализ жидкой фазы проводили с использованием газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Анализ газовой фазы проводили методом газовой хроматографии с использованием газового хроматографа Кристаллюкс 4000, снабженного пламенно-ионизационным детектором и катарометром. Количественное определение проводили с использованием калибровочных кривых.

В ходе экспериментальных исследований было найдено, что наибольшая конверсия модельных соединений (более 80 % в течение 1 часа) достигается при использовании катализатора 5%Ru-Fe₃O₄-SiO₂. Гидрирующая активность рутения и кислотный характер носителя позволяют эффективно разрывать связи C-O и C-S в модельном сырье. Частицы магнетита, в свою очередь, обеспечивают магнитоотделяемость катализатора, а также увеличивают активность рутений содержащей фазы за счет синергетического эффекта. При этом основными продуктами являлись бензол и бутан с селективностью более 97 %. В рамках исследований была проведена оптимизация условий проведения процесса. Оптимальными условиями, позволяющими эффективно удалять кислород и серу из сырья (степень удаления кислорода – 98,5 %, степень удаления серы – 99,8 %), оказались температура процесса – 270 °С, парциальное давление азота – 10 атм, давление после нагрева – 93 атм, соотношение анизол-тиофен – 1:2 по массе, соотношение сырье-катализатор – 20:1 по массе, время проведения процесса до полной конверсии сырья – 90 минут.

Работа выполнена в рамках программы У.М.Н.И.К.

Список источников

- [1] Mohammadi A., Khoshnevisan B., Venkatesh G., Eskandari S. *Processes*. **2020**, 8, 1275.
- [2] Filippa F., Panara F., Leonardi D., Arcioni L., Calderini O. *Processes* **2020**, 8, 1285.
- [3] Cruz N.C., Silva F.C., Tarelho L.A.C., Rodrigues S.M. *Resour. Conserv. Recycl.* **2019**, 150, 104427.
- [4] Wu L., Wang J., Wang Y., Zheng L. *Chem. Eng. Trans.* **2019**, 76, 1171.
- [5] Naik D.V., Karthik V., Kumar V., Prasad B., Garg M.O. *Chem. Eng. Sci.* **2017**, 170, 790.
- [6] Cruz P.L., Montero E., Dufour J. *Fuel* **2017**, 196, 362.
- [7] Gueudré L., Chapon F., Mirodatos C., Schuurman Y., Venderbosch R., Jordan E., Wellach S., Gutierrez R.M. *Fuel* **2017**, 192, 60.

CONVERSION OF ANISOLE-THIOPHENE MIXTURE IN A SUPERCRITICAL SOLVENT

Emelyanova S.D., Stepacheva A.A., Matveeva V.G., Sulman M.G.

Tver State Technical University, Tver

emelyanovasoftiya@rambler.ru

Within the framework of modern sustainable development, the search for new approaches to obtaining liquid fuel is an urgent task [1]. The growing demand for high-quality gasoline and diesel fuel leads to an increase in research in the field of renewable energy sources [2]. However, existing fuels from renewable sources, such as biomass, have much higher prices compared to petroleum fuels, since their production requires large capital investments [3]. In addition, biodiesel and biogasoline contain only part of the distillates of petroleum fuel, so an additional mixing process is necessary.

To reduce the cost of biofuel production by using the existing infrastructure of the refinery, an approach for the joint processing of bio-oil and oil in existing hydrotreating plants was proposed [4]. In recent decades, research on kinetics [5], modeling [6] and optimization [7] of the joint processing of bio-oil and petroleum raw materials still remain relevant due to the complexity of the process and the search for new ways to improve its efficiency. This paper presents studies on the possibility of using supercritical solvents for the joint processing of bio-oil and petroleum raw materials. Since both types of raw materials are complex, and the process involves many parallel reactions, the main purpose of this study was to investigate the joint course of deoxygenation and desulfurization using model compounds – anisole and thiophene.

The process of joint conversion was carried out in the multi-reactor system PARR - 5000 (Parr Instrument, USA). A weighted amount of catalyst, 1,000 g of a mixture consisting of anisole and thiophene in various mass ratios, and 30 mL of solvent were introduced into the reactor. Propanol-2 was used as a solvent. The reactor was sealed and purged with nitrogen three times. After purging, the working partial pressure of nitrogen was set to 5-25 atm and the temperature was raised up to 250-280 ° C. In order to maintain equilibrium and supercritical conditions, sampling was not performed during the process. To determine the concentrations of the substrate and reaction products, the process time was varied, and sampling was carried out after cooling of the reaction mixture and condensation of the products. Liquid phase analysis was performed using GC-2010 gas chromatograph and GCMS-QP2010S mass spectrometer (SHIMADZU, Japan). The gas phase was analyzed by gas chromatography using a Crystallux 4000 equipped with a flame ionization detector and a catarometer. Quantitative determination was carried out using calibration curves.

In the course of experimental studies, it was found that the highest conversion of model compounds (more than 80% within 1 hour) was achieved using a 5%Ru-Fe₃O₄-SiO₂ catalyst. The hydrogenating activity of ruthenium and the acidic nature of the support make it possible to effectively cleavage the C-O and C-S bonds in the model raw materials. The magnetite particles, in turn, provide the magnetic separation of the catalyst, and also increase the activity of the ruthenium-containing phase due to the synergistic effect. At the same time, the main products were benzene and butane with a selectivity of more than 97%. As part of the research, the optimization of the process conditions was carried out. The optimal conditions for effectively removing oxygen and sulfur from raw materials (the degree of oxygen removal is 98.5%, the degree of sulfur removal is 99.8%) were the process temperature – 270 ° C, the partial pressure of nitrogen – 10 atm, the pressure after heating – 93 atm, the ratio of anisole-thiophene – 1:2 by weight, the raw material-catalyst ratio is 20:1 by weight, the time of the process until the complete conversion of raw materials is 90 minutes.

The work is financially supported by the Foundation for the Promotion of Innovation.

References

- [1] Mohammadi A., Khoshnevisan B., Venkatesh G., Eskandari S. *Processes*. **2020**, *8*, 1275.
- [2] Filippa F., Panara F., Leonardi D., Arcioni L., Calderini O. *Processes* **2020**, *8*, 1285.
- [3] Cruz N.C., Silva F.C., Tarelho L.A.C., Rodrigues S.M. *Resour. Conserv. Recycl.* **2019**, *150*, 104427.
- [4] Wu L., Wang J., Wang Y., Zheng L. *Chem. Eng. Trans.* **2019**, *76*, 1171.
- [5] Naik D.V., Karthik V., Kumar V., Prasad B., Garg M.O. *Chem. Eng. Sci.* **2017**, *170*, 790.
- [6] Cruz P.L., Montero E., Dufour J. *Fuel* **2017**, *196*, 362.
- [7] Gueudré L., Chapon F., Mirodatos C., Schuurman Y., Venderbosch R., Jordan E., Wellach S., Gutierrez R.M. *Fuel* **2017**, *192*, 60.

СУБКРИТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ КАТАЛИЗАТОРОВ

Маркова М.Е., Степачёва А.А., Емельянова С.Д., Сульман М.Г.

Тверской государственный технический университет, г. Тверь

mashulikmarkova@gmail.com

Нефтегазовая промышленность является одной из самых крупных отраслей экономики Российской Федерации. На сегодняшний день нефтяной комплекс насчитывает более 290 организаций нефтедобычи и нефтепереработки. Запасы разведанных нефтяных и нефтегазовых месторождений на данный момент составляют более 30 миллиардов тонн (12% от мировых запасов нефти). Основываясь на темпах нефтедобычи и нефтепереработки, эксперты оценивают обеспеченность нефтяными запасами в 30-50 лет [1]. Однако, большинство нефтяных месторождений находится в труднодоступных, отдаленных районах, что сказывается на себестоимости нефтедобычи, а, следовательно, на ее рентабельности. В связи с этим внимание ученых направлено на развитие технологий получения альтернативных источников энергии, одной из которых является ряд процессов под общим названием синтез Фишера-Тропша (СФТ), который заключается в производстве углеводородов из синтез-газа.

Каталитический эффект в СФТ зависит от электронной структуры используемого металла и от характера адсорбции CO и H₂ на поверхности металла [2]. Наиболее активными в СФТ являются металлы с 3d - и 4f-электронной конфигурацией. Ru, Ni, Fe и Co обладают самой высокой каталитической активностью в гидрировании CO [3]. Поверхностная структура носителя и размер его пор сильно влияют на дисперсность и возможность восстановления металла, а также на массоперенос.

В настоящее время в СФТ интенсивно изучаются наноразмерные мезопористые материалы, такие как β-цеолиты [4], активированный уголь [5], α-Al₂O₃ [6], оксид титана [7]. В качестве носителей для катализаторов также широко используются полистирол, полиакриламид, поли(алкил)метакрилат и различные смолы [8]. Несмотря на широкий спектр областей применения полимерных носителей в катализе, чаще всего они используются для стабилизации наночастиц благородных металлов. Частицы переходных металлов и их соединений склонны к агрегации, и даже их стабилизация полимерами не предотвращает формирования крупных частиц. Чтобы избежать этой проблемы, необходим поиск методов синтеза, отличных от классической пропитки или осаждения. Учитывая, что полимерные носители не выдерживают высоких температур, применение таких методов, как пиролиз или лазерное нанесение также не представляется возможным.

Поэтому в данной работе предложен способ нанесения металлосодержащих частиц на полимерную матрицу сверхсшитого полистирола методом осаждения в субкритической воде. Использование воды в суб- или сверхкритическом состоянии в каталитическом синтезе позволяет получать ультрадисперсные оксиды металлов или наночастицы металлов из неорганических солей [9].

В работе изучена структура железо-рутений содержащих частиц осажденных в субкритических условиях на полимерную матрицу сверхсшитого полистирола с помощью методов: РФЭС, ПЭМ, низкотемпературной адсорбции азота, ИК-Фурье спектроскопии, ИК спектроскопии диффузного отражения адсорбции CO, ТГА, ММУРР, РФА, хемосорбции CO и H₂, а также каталитическая активность полученных систем в жидкофазном синтезе Фишера-Тропша.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-23-00653).

Список источников

- [1] Филимонова И.В., Комарова А.В., Немов В.Ю. *Ин-т нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН; Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2022. 75.*
- [2] Storch H.H., Golumbic N., Anderson R.B. *New York. Wiley. 1951.*
- [3] Jahangiri H., Bennett J., Mahjoubi P., Wilson K., Gu S. *Catal. Sci. Technol. 2014. 4. 2210.*
- [4] Li H., Hou B., Wang J., Qin C., Zhong M., Huang X., Jia L., Li D. *Mol. Catal. 2018. 459. 106.*
- [5] Zhao X. Lu S., Wang L., Li L., Wang G., Zhang Y., Li J. *Mol. Catal. 2018. 449. 99.*
- [6] Rytter E., Borg Ø., Enger B.C., Holmen A. *J. Catal. 2019. 373. 13.*
- [7] Kliewer C.E., Soled S.L., Kiss G. *Catal. Tod. 2019. 323. 233.*
- [8] Lyubimov S.E., Pavlova L.A., Sokolovskaya M.V., Korlyukov A.A., Davankov V.A. *Rus. Chem. Bul. 2019. 8. 1599.*
- [9] Lester E., Blood P., Denyer J., Giddings D., Azzopardi B., Poliakoff M. *Journal of Supercritical Fluids. 2006. 37. 209.*

SUBCRITICAL APPROACH TO CATALYST SYNTHESIS

Markova M.E., Stepacheva A.A., Emelyanova S.D., Sulman M.G.

Tver State Technical University, Tver

The oil and gas industry is one of the largest sectors of the economy of the Russian Federation. To date, the oil complex has more than 290 oil production and refining organizations. The reserves of explored oil and oil and gas fields currently amount to more than 30 billion tons (12% of the world's oil reserves). Based on the rates of oil production and refining, experts estimate the availability of oil reserves in 30-50 years [1]. However, most of the oil fields are located in remote areas which affect the cost of oil production, and, consequently, its profitability. In this regard, the attention of scientists is directed to the development of technologies for obtaining alternative energy sources, one of which is a number of processes under the general name Fischer-Tropsch synthesis (FTS) which consists in the production of hydrocarbons from synthesis gas.

The catalytic effect in FTS depends on the electronic structure of the metal used and on the nature of adsorption of CO and H₂ on the metal surface [2]. Metals with 3d and 4f electronic configurations are the most active in SFT. Ru, Ni, Fe and Co have the highest catalytic activity in the hydrogenation of CO [3]. The surface structure of the carrier and the size of its pores strongly affect the dispersion and the possibility of metal recovery, as well as mass transfer.

Currently, nanoscale mesoporous materials such as β -zeolites [4], activated carbon [5], α -Al₂O₃ [6], titanium oxide [7] are intensively studied in the FTS. Polystyrene, polyacrylamide, poly(alkyl)methacrylate and various resins are also widely used as supports for catalysts [8]. Despite the wide range of applications of polymer carriers in catalysis, they are most often used to stabilize noble metal nanoparticles. Particles of transition metals and their compounds are prone to aggregation, and even their stabilization by polymers does not prevent the formation of large particles. To avoid this problem, it is necessary to search for synthesis methods other than classical impregnation or precipitation. Considering that polymer carriers cannot withstand high temperatures, the use of methods such as pyrolysis or laser deposition is also not possible. Therefore, in this paper, a method for applying metal-containing particles to a polymer matrix of hypercrosslinked polystyrene by precipitation in subcritical water is proposed. The use of water in a sub- or supercritical state in catalytic synthesis makes it possible to obtain ultrafine metal oxides or metal nanoparticles from inorganic salts [9].

The structure of iron-ruthenium-containing particles deposited under supercritical conditions on a polymer matrix of hypercrosslinked polystyrene was studied using the methods:

RFES, TEM, low-temperature nitrogen adsorption, IR-Fourier spectroscopy, diffuse reflection IR spectroscopy of adsorption of CO, TGA, MMURR, XFA, chemisorption of CO and H₂, as well as the catalytic activity of the obtained systems in liquid phase Fischer-Tropsch synthesis.

The work is financially supported by the Russian Science Foundation (grant 23-23-00653).

References

- [1] Filimonova I.V., Komarova A.V., Nemov V.Yu. *Institute of Oil and Gas Geology and Geophysics named after V.I. A.A. Trofimuk SB RAS; Novosib. state un-t. - Novosibirsk: INGG SO RAN, 2022.* 75.
- [2] Storch H.H., Golumbic N., Anderson R.B. *New York. Wiley. 1951.*
- [3] Jahangiri H., Bennett J., Mahjoubi P., Wilson K., Gu S. *Catal. Sci. Technol. 2014. 4.* 2210.
- [4] Li H., Hou B., Wang J., Qin C., Zhong M., Huang X., Jia L., Li D. *Mol. Catal. 2018.* 459. 106.
- [5] Zhao X., Lu S., Wang L., Li L., Wang G., Zhang Y., Li J. *Mol. Catal. 2018. 449.* 99.
- [6] Rytter E., Borg Ø., Enger B.C., Holmen A. *J. Catal. 2019. 373.* 13.
- [7] Kliewer C.E., Soled S.L., Kiss G. *Catal. Tod.2019. 323.* 233.
- [8] Lyubimov S.E., Pavlova L.A., Sokolovskaya M.V., Korlyukov A.A., Davankov V.A. *Rus. Chem. Bul. 2019. 8.* 1599.
- [9] Lester E., Blood P., Denyer J., Giddings D., Azzopardi B., Poliakoff M. *Journal of Supercritical Fluids. 2006. 37.* 209.

ВЛИЯНИЕ ПРИВИТЫХ ГИБКИХ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ НА СКОЛЬЗКИЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА ГИДРОФОБНЫХ ТОНКИХ ПДМС ПОКРЫТИЙ

П.С. Казарян^{1,2}, Грицевич Д.К.¹, Кондратенко М.С.¹, Галлямов М.О.^{1,2}, Пестрикова А.С.²

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

²*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва*

Создание омнифобных покрытий, не смачиваемых как водой, так и жидкостями с более низким поверхностным натяжением, является одной из актуальных прикладных задач физической химии поверхностей. Омнифобные покрытия на основе тонких полимерных пленок могут придавать поверхности антимикробные и противообледенительные свойства, демонстрируют предельно низкие углы скольжения тестовых капель и находят применение в аэрокосмической отрасли, биомедицине, микрофлюидике.

В 2011 году группой проф. Айзенберг [1] был предложен новый подход к созданию скользких покрытий, который заключается в импрегнации пористых поверхностей жидкостями с низким натяжением (так называемые SLIPS-покрытия, от англ. Slippery Liquid-infused polymer coatings). Такой подход позволяет получать гладкие самовосстанавливающиеся поверхности, демонстрирующие предельно низкие значения гистерезиса краевого угла смачивания по сравнению с классическими методами получения омнифобных покрытий, даже для капель жидкостей с низким поверхностным натяжением [2]. Полимерные двухфазные покрытия оказываются устойчивыми к давлению тестовых жидкостей и биообрастанию. Такие свойства делают их перспективными материалами для борьбы с биообрастанием судов: ранее эта проблема решалась специальными красками на основе тяжелых металлов, которые сегодня запрещены в силу своей токсичности [3]. SLIPS-покрытия обладают антимикробными и противообледенительными свойствами, селективной адгезией и находят применение в аэрокосмической отрасли, биомедицине, микрофлюидике [4].

Основным недостатком SLIPS-покрытий является потеря их свойств по мере вымывания лубриканта из матрицы покрытия. В результате, такие покрытия требуют частого обновления жидкой фазы для восстановления скользких свойств. Один из эффективных методов пролонгирования «времени жизни» таких покрытий заключается в химической пришивке длинных гибких боковых цепей к матрице покрытия.

В настоящей работе представлены возможности использования субкритического CO₂ для синтеза и исследования свойств таких покрытий. Исследована зависимость силы зацепления капель воды на сшитых полимерных пленках ПДМС с различным количеством привитых гибких боковых цепей в матрице покрытия. Исследована связь между скользкими и вязкоупругими свойствами пленок. Предложен одностадийный подход к синтезу таких скользких покрытий на гладких подложках и подложках сложной морфологии (тканях) в растворах CO₂ под давлением. Получена немонотонная зависимость силы зацепления F_{\parallel} от количества привитых боковых цепей. Предложенный в работе метод синтеза пленок позволяет получать тонкие однородные покрытия на тканях без склеивания волокон. Такие покрытия с оптимальным количеством боковых цепей ПДМС демонстрируют меньшие углы скольжения для капель воды и водно-спиртовых растворов по сравнению с покрытиями из ПМДС без привитых боковых цепей. Предлагаемая методика может быть интересна для нанесения покрытий на пористые поверхности сложной морфологии, такие как текстиль, аэрогели, пористые электроды и др.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] T.-S. Wong, S.H. Kang, S.K.Y. Tang, E.J. Smythe, B.D. Hatton, A. Grinthal, J. Aizenberg, Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity., *Nature*. 477 (2011) 443–7.
- [2] Daniel, D., Timonen, J. V. I., Li, R., Velling, S. J., Kreder, M. J., Tetreault, A., & Aizenberg, J. (2018). Origins of Extreme Liquid Repellency on Structured, Flat, and Lubricated Hydrophobic Surfaces. *Physical Review Letters*, 120(24), 244503.
- [3] Anna M. C. Maan, Anton H. Hofman, Wiebe M. de Vos, Marleen Kamperman (2020). Recent Developments and Practical Feasibility of Polymer-Based Antifouling Coatings. *Advanced Functional Materials*, 30(32), 2000936.
- [4] Zhang, B.; Xu, W. Superhydrophobic, Superamphiphobic and SLIPS Materials as Anti-Corrosion and Anti-Biofouling Barriers. *New J. Chem.* 2021, 45, 15170–15179.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант РФФ 22-73-10185

АЭРОГЕЛИ SiO₂ КАК ХИМИЧЕСКИЕ НАНОРЕАКТОРЫГожикова И.О.,¹ Лермонтов С.А.,¹ Фомина И.Г.,² Сипягина Н.А.¹

¹Институт физиологически активных веществ ФИЦ ИПХФ и МХ РАН, Черноголовка, Россия

²ИОНХ РАН им. Курнакова, Москва, Россия

sipyagina.nataliya@gmail.com

Нанореактор – это система для проведения химических реакций в ограниченном объёме, размер которого не превышает 100 нм хотя бы по одному из измерений и ограничен физически размерами элементов упорядоченной структуры. Такими нанореакторами могут быть аэрогели на основе SiO₂. Размер пор аэрогеля находится в диапазоне 2-20 нм, что позволяет интегрировать в аэрогельную матрицу наноразмерные частицы каталитически активных металлов, а также частицы детонационных наноалмазов. Детонационные наноалмазы (ДНА) – это уникальные материалы с необычными свойствами. Они обладают сочетанием биологических (низкая токсичность, биосовместимость), физико-химических (оптических, магнитных, теплофизических и т.д.) и механических свойств, которые делают их перспективными материалами для нанотехнологий. Размер неагломерированной частицы ДНА лежит в диапазоне 4-5 нм, а на поверхности частицы содержится около 45 COOH групп, которые могут быть химически модифицированы на поверхности наноалмаза внутри матрицы аэрогеля SiO₂. До недавнего времени не существовало относительно простых способов получения дезагломерированных алмазных частиц размером менее 10 нм и их очистки. Недавно разработанный метод дезагломерации детонационных наноалмазов и получения их устойчивых гидрозолей с очень узким распределением алмазных частиц по размерам (4-5 нм) открыл новые пути применения наноалмазов в нанотехнологиях [1]. Именно поэтому проблема создания композиционных материалов, содержащих дезагрегированные алмазные частицы, стала особенно актуальной в настоящее время.

Путём синтеза композита SiO₂ аэрогеля и ДНА мы получили иммобилизованные первичные детонационные наноалмазы внутри жёсткой аэрогельной матрицы (Рис.1). После изоляции частиц наноалмазов в SiO₂ ячейках они теряют способность образовывать агрегаты, что даёт возможность модифицировать карбоксильную группу на поверхности первичных частиц в сложноэфирную, амидную, спиртовую, хлорангидридную группы (Рис.2). Таким образом мы провели ряд химических реакций на поверхности частиц, находящихся в твёрдой матрице.

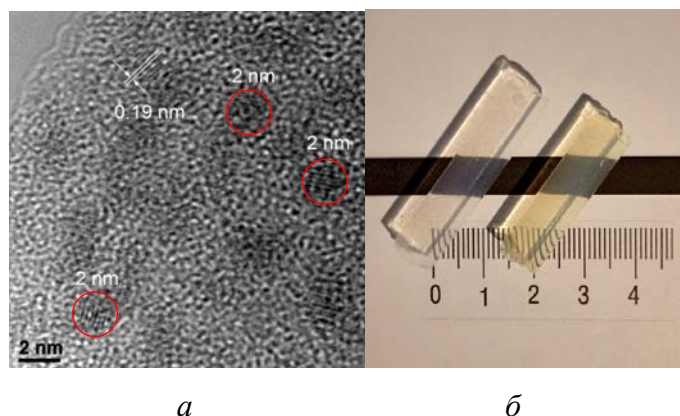


Рисунок 1. а) изображением HRTEM, распределение алмазных наночастиц в матрице аэрогеля; б) фото SiO₂ аэрогеля и 1% ДНА-SiO₂ аэрогеля.

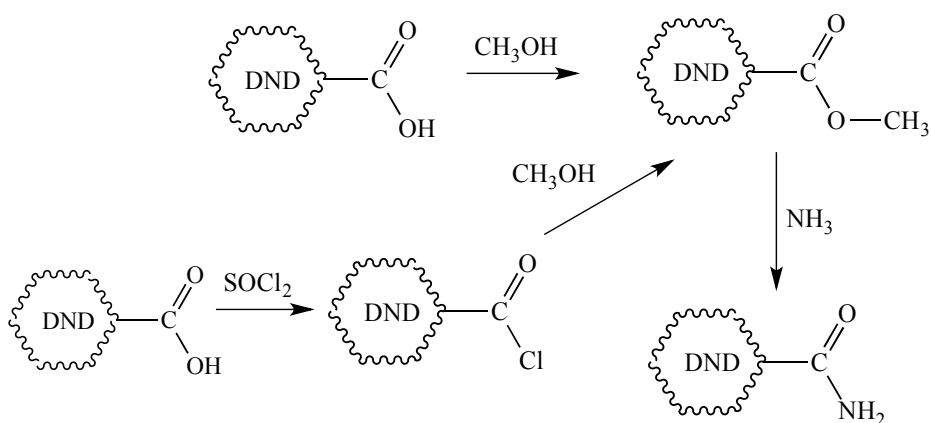


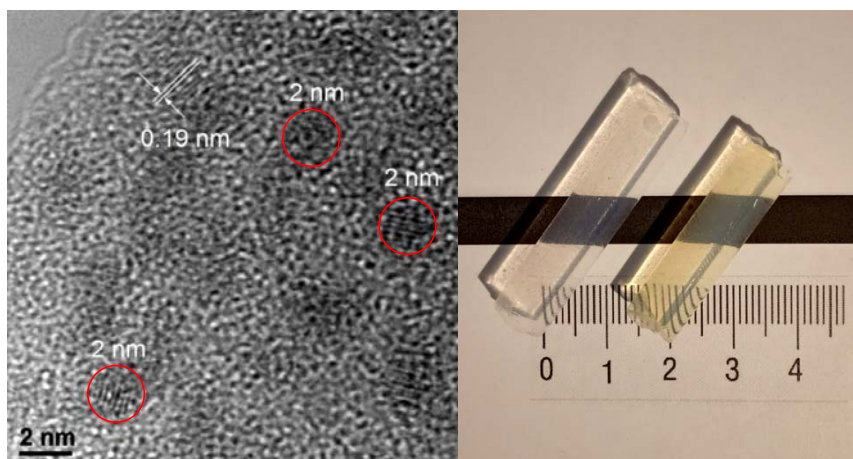
Рисунок 2. Последовательность модификации карбоксильной группы на поверхности наноалмаза.

1. A. Aleksenskiy, E. Eydelman, A. Y. Vul. Deagglomeration of detonation nanodiamonds //Nanosci Nanotechnol Lett. – 2011. -Т. 3. -№.1. – С. 68-74. <https://doi.org/10.1166/nnl.2011.1122>

SiO₂ AEROGELS AS CHEMICAL NANOREACTORSGozhikova I.O.,¹ Lermontov S.A.,¹ Fomina I.G.,² Sipyagina N.A.¹¹ *Institute of Physiologically Active Compounds of FRC PCP and MC RAS, Chernogolovka, Russia*² *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, Russia*sipyagina.nataliya@gmail.com

A nanoreactor is a system for carrying out chemical reactions in a limited volume, the size of which does not exceed 100 nm in at least one of the measurements and the dimensions of the elements of an ordered structure physically limit it. Aerogels based on SiO₂ can serve as such nanoreactors. The pore size of the aerogel is in the range of 2–20 nm, which makes it possible to integrate nanosized particles of catalytically active metals, as well as particles of detonation nanodiamonds, into the aerogel matrix. Detonation nanodiamonds (DND) are unique materials with unusual properties. They have a combination of biological (low toxicity, biocompatibility), physicochemical (optical, magnetic, thermophysical, etc.) and mechanical properties, which make them promising materials for nanotechnologies. The size of a non-agglomerated DND particle is in the range of 4–5 nm, and the particle surface contains about 45 COOH groups, which can be chemically modified on the nanodiamond surface inside the SiO₂ aerogel matrix. Until recently, there were no relatively simple ways to obtain and purify deagglomerated diamond particles smaller than 10 nm. The method developed for deagglomeration of detonation nanodiamonds and obtaining their stable hydrosols with a very narrow size distribution of diamond particles (4–5 nm) has opened up new ways of using nanodiamonds in nanotechnologies [1]. That is why the problem of creating composite materials containing disaggregated diamond particles has become especially relevant at the present time.

By synthesizing a composite of SiO₂ aerogel and DND, we obtained immobilized primary detonation nanodiamonds inside a rigid aerogel matrix (Fig.1). After isolation of nanodiamond particles in SiO₂ cells, they lose their ability to form aggregates, which makes it possible to modify the carboxyl group on the surface of primary particles into ester, amide, alcohol, and acid chloride groups (Fig. 2). Thus, we carried out a series of chemical reactions on the surface of particles in a solid matrix.



a

b

Figure 1. a) HRTEM image, distribution of diamond nanoparticles in the aerogel' matrix; b) photo of SiO₂ aerogel and 1% DND-SiO₂ aerogel.

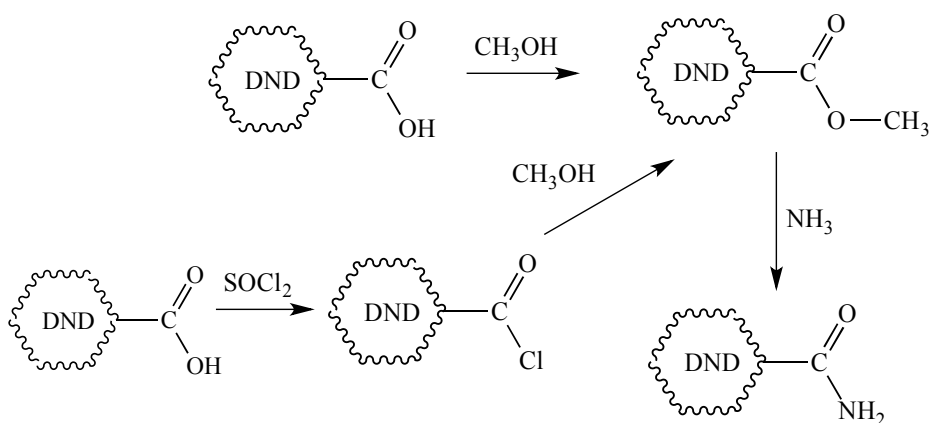


Figure 2. Sequence of carboxyl group modification on the nanodiamond surface.

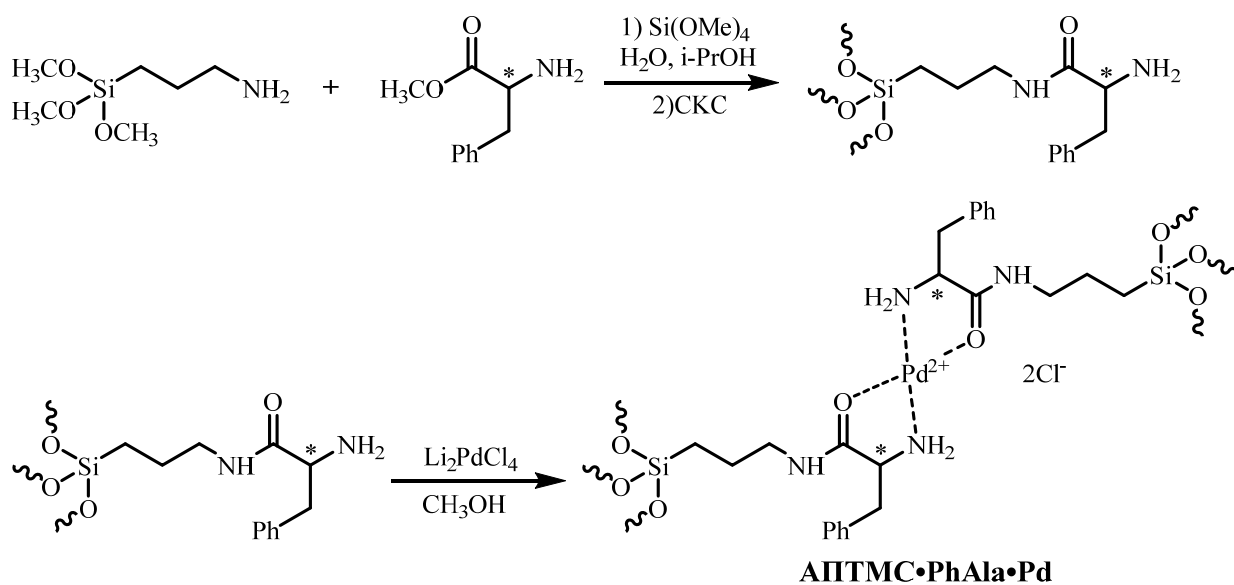
1. A. Aleksenskiy, E. Eydelman, A. Y. Vul. Deagglomeration of detonation nanodiamonds //Nanosci Nanotechnol Lett. – 2011. -T. 3. -№.1. – C. 68-74. <https://doi.org/10.1166/nnl.2011.1122>

SiO₂ АЭРОГЕЛИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ХЕЛАТИРУЮЩИМИ ГРУППАМИ

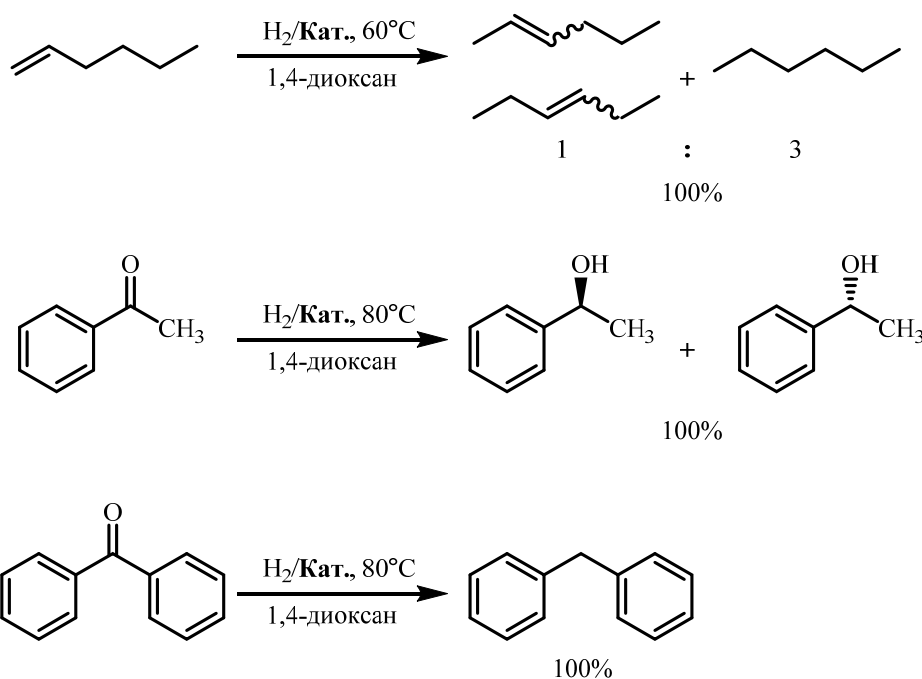
Власенко Н.Е., Лермонтов С.А., Сипягина Н.А., Малкова А.Н.

*Институт физиологически активных веществ ФИЦ ИППХФ и МХ РАН, Черноголовка,**Россия*gmxten@yandex.ru

Аэрогели — это уникальные мезопористые материалы с чрезвычайно низкой плотностью, большой удельной площадью поверхности, а также высокой пористостью, обеспечивающей низкую теплопроводность. Аэрогели, содержащие аминогруппы, используются в качестве экстрагентов благородных металлов и катализаторов, сочетающих в себе свойства как гетерогенных, так и гомогенных катализаторов. Среди прекурсоров для получения аэрогелей можно выделить аminosиланы, например, *N*-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисилан (АЭАПТМС) и 3-аминопропилтриметоксисилан (АПТМС), представляющие большой интерес в связи с их высокой реакционной способностью. Данная работа посвящена модификации поверхности и исследованию текстурных характеристик материалов на основе аэрогелей АЭАПТМС и АПТМС, модифицированных аминокислотами, а также разработке методов получения новых высокоэффективных катализаторов на их основе. Некоторые из полученных аэрогелей обладали высокой каталитической активностью в гидрировании С=C и С=О связей органических соединений различных классов.



1. Схема получения катализатора на примере АПТМС•PhAla•Pd



2. Реакции гидрирования некоторых органических соединений фенилаланин-замещенным аэрогелем, допированным палладием АПТМС•PhAla•Pd

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Грант №23-73-00028).

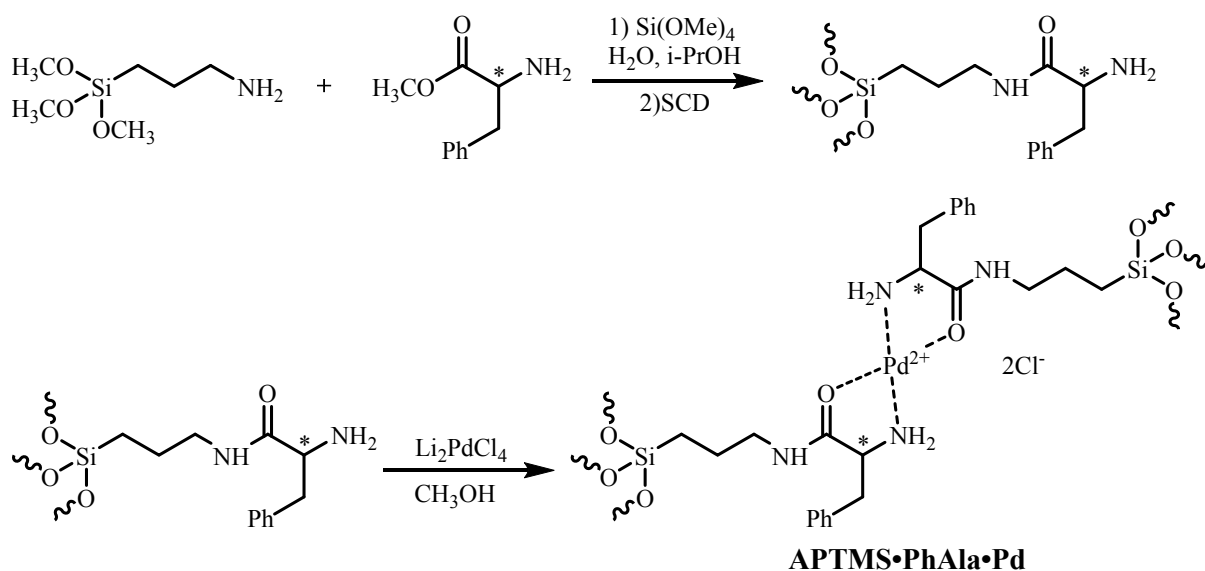
SiO₂ AEROGELS MODIFIED WITH CHELATING GROUPS

Vlasenko N.E., Lermontov S.A., Sipyagina N.A., Malkova A.N.

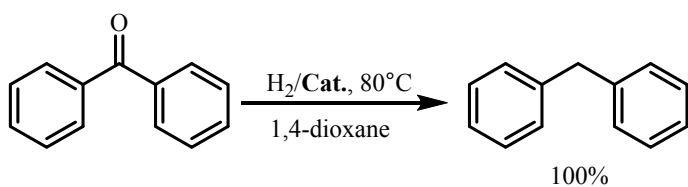
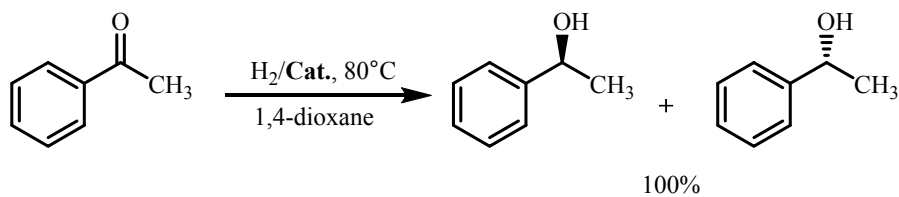
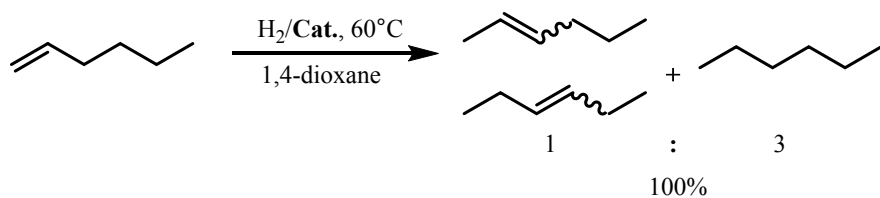
*Institute of Physiologically Active Compounds of FRC PCP and MC RAS, Chernogolovka,
Russia.*

gmxten@yandex.ru

Aerogels are unique mesoporous materials with a large specific surface area, as well as high porosity, extremely low density, etc. Aerogels containing amino groups are used as sorbents for noble metals and catalysts that combine the properties of both heterogeneous and homogeneous catalysts. Among the precursors, aminosilans can be distinguished, for example, *N*-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimetoxysilan (AEAPTMS) and 3-aminopropyltrimetoxysilan (APTMS), which are of great interest due to their high reactivity. This work is devoted to the modification of the surface and the study of the texture characteristics of materials based on AEAPTMS and APTMS aerogels modified with amino acids, as well as the development of methods for obtaining new highly effective catalysts. Some of the obtained aerogels had high catalytic activity in the hydrogenation of C=C and C=O about the connections of organic compounds of various classes.



1. Preparation of a catalyst using **APTMS•PhAla•Pd** as an example.



2. Hydrogenation reactions of some organic compounds using phenylalanine-substituted aerogel doped with palladium **APTMS•PhAla•Pd**

The work was supported by the Russian Science Foundation (Grant №23-73-00028).

ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ МАСЛА ДЕРЕВА ШИ
В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ

Мазанов С.В.¹, Соловьёва А.О.¹, Шаповалов Ю.А.², Гумеров Ф.М.¹

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

² Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

E-mail: serg989@yandex.ru

На сегодняшний день биодизельное топливо находит применение в качестве самостоятельного топлива, либо добавки к нефтяному дизельному топливу [1, 2]. Биодизельное топливо возможно получить путем проведения в спиртовой среде реакции переэтерификации растительных масел, животных жиров или масел, извлеченных из микроводорослей.

При традиционном промышленном способе реакцию этерификации проводят в присутствии различных гомогенных катализаторов, при атмосферном давлении, в интервале температур 333 – 343 К, при мольном соотношении «спирт : масло» 6:1. Однако, высокая длительность протекания процесса (от 1 часа до 1,5 суток), а также необходимость использования дополнительного оборудования для отделения гомогенного катализатора от целевого продукта являются существенными недостатками традиционных способов получения биодизельного топлива. Одним из решений указанных проблем может стать применение сверхкритических флюидных технологий. Достоинствами такой технологии является быстрота протекания реакции (от нескольких минут до 40-50 минут), отсутствие необходимости использования катализатора, а, соответственно, и необходимости дальнейшей многоступенчатой очистки продукта реакции и т.д.

Данное исследование было направлено на проведение реакции переэтерификации масла дерева Ши (Каритэ) в сверхкритическом этаноле с целью демонстрации возможности получения биодизельного топлива в СКФ условиях из масле с высоким содержанием насыщенных кислот в своем составе на установке периодического действия. В качестве сырья использовался спирт этиловый пищевой с объемной долей этилового спирта 95% (ГОСТ Р 51723-2001) и рафинированное (жидкая фракция) масло дерева Ши (Каритэ) производства компании Karel Hadek.

Реакция переэтерификации проводилась при температурах 608-673 К и давлении 30 МПа. Мольное соотношение «спирт : масло» варьировалось в диапазоне 30:1 – 42:1, длительность реакции составляла 30 мин. После проведения опытов для определения

состава полученные образцы биодизельного топлива подвергались хроматографическому анализу, который проведен с использованием газового хроматографа Clarus 680 с масс-спектральным детектором SQ 8С и ПИД детектором.

Результаты анализа показали, что полной переэтерификации не наблюдается, в связи с наличием остаточной олеиновой кислоты в образцах реакции. Повышение мольного соотношения сдвигает реакцию в сторону большего получения ЭЭ жирных кислот.

Экспериментальное измерение коэффициента кинематической вязкости образцов биодизельного топлива, полученных при различных указанных выше параметрах, показало, что с увеличением температуры происходит снижение коэффициента кинематической вязкости. Наиболее оптимальной температурой являлась температура 638 К, при которой наблюдалось наименьшее значение вязкости образцов. При дальнейшем увеличении температуры происходило возрастание вязкости, что связано с наличием термического разложения этиловых эфиров ненасыщенных кислот. При этом этиловые эфиры насыщенных кислот не разлагались, что способствовало концентрированию стеариновой и пальмитиновой кислот, вязкость которых значительно выше, чем у этиловых эфиров олеиновой кислоты.

Благодарности: Данное исследование проведено при поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (ИРН BR18574219).

Литература:

- [1] Gumerov F.M., Usmanov R.A., Mazanov S.V. etc. Biodiesel fuel. Transesterification under supercritical fluid conditions - Kazan: LLC "Innovative Publishing House "Butlerovskoye heritage", 2017. - P.360.
- [2] Mazanov S.V., Usmanov R.A., Gumerov F.M. Heterogeneous catalysis in the production of biodiesel fuel. Monograph. - Moldova: LAP Lambert Academic Publishing, 2017. - 189 p.

TRANSESTERIFICATION OF SHEA BUTTER UNDER SUPERCRITICAL FLUID
CONDITIONS

Mazanov S.V.¹, Solovyova A.O.¹, Shapovalov Yu.A.², Gumerov F.M.¹

¹ *Kazan National Research Technological University", Kazan, Russia*

² *Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan*

E-mail: serg989@yandex.ru

Today, biodiesel fuel is used as an independent fuel or as an additive to petroleum diesel fuel [1, 2]. Biodiesel fuel can be obtained by carrying out the transesterification of vegetable oils, animal fats or oils extracted from microalgae in an alcoholic medium.

In the traditional industrial method, the esterification reaction is carried out using various homogeneous catalysts, at atmospheric pressure, in the temperature range of 333–343 K, at a molar ratio of "alcohol:oil" 6:1. However, the high duration of the process (from 1 hour to 1.5 days) and the need to use additional equipment to separate a homogeneous catalyst from the target product are significant disadvantages of traditional methods for producing biodiesel fuel. One of the solutions to these problems can be the use of supercritical fluid technologies. The advantages of this technology are the speed of the reaction (from several minutes to 40-50 minutes), the absence of the need to use a catalyst, and, accordingly, the need for further multi-stage purification of the reaction product, etc.

This study was aimed at carrying out the transesterification reaction of Shea (Karite) oil in supercritical ethanol in order to demonstrate the possibility of obtaining biodiesel fuel under SCF conditions from oil with a high content of saturated acids in its composition in a batch plant. Food grade ethyl alcohol with a volume fraction of ethyl alcohol of 95% (GOST R 51723-2001) and refined (liquid fraction) Shea butter (Karite) produced by Karel Hadek were used as raw materials.

The transesterification reaction was carried out at temperatures of 608–673 K and a pressure of 30 MPa. The molar ratio "alcohol : oil" varied in the range of 30:1 - 42:1, the reaction time was 30 min. After conducting experiments to determine the composition, the obtained samples of biodiesel fuel were subjected to chromatographic analysis, which was carried out using a Clarus 680 gas chromatograph with an SQ 8C mass spectral detector and a PID detector.

The results of the analysis showed that there wasn't complete interesterification due to the presence of residual oleic acid in the reaction samples. Increasing the molar ratio shifts the reaction towards greater production of fatty acid ethyl esters.

Experimental measurement of the kinematic viscosity coefficient of biodiesel fuel samples obtained with various above showed parameters indicated that the kinematic viscosity coefficient decreases with increasing temperature. The most optimal temperature was 638 K when the lowest viscosity of the samples was observed. With a further increase in temperature an increase in viscosity occurred that is associated with the presence of thermal decomposition of ethyl esters of unsaturated acids. At the same time, ethyl esters of saturated acids did not decompose, which increases the concentration of stearic and palmitic acids, the viscosity of which is much higher than that of ethyl esters of oleic acid.

Acknowledgments: This study was supported by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (IRN BR18574219).

Bibliography:

[1] Gumerov F.M., Usmanov R.A., Mazanov S.V. etc. Biodiesel fuel. Transesterification under supercritical fluid conditions - Kazan: LLC "Innovative Publishing House "Butlerovskoye heritage", 2017. - P.360.

[2] Mazanov S.V., Usmanov R.A., Gumerov F.M. Heterogeneous catalysis in the production of biodiesel fuel. Monograph. - Moldova: LAP Lambert Academic Publishing, 2017. - 189 p.

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ И ВАКУУМНАЯ ИМПРЕГНАЦИЯ ПОРИСТОГО МАТРИКСА
ЛЕКАРСТВЕННЫМ ПРЕПАРАТОМ

Игнатъев Н.В.¹, Колсанов В.С.¹, Хузин З.З.¹, Гаврилов А.В.¹, Максудов Р.Н.¹,
Рагинов И.С.², Аляев В.А.¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань

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

r.n.maksudov@gmail.com

Целью исследований является определение параметров массопереноса, обеспечивающих получение высокоочищенного композитного материала, включающего костный матрикс и лекарственное средство для замещения дефектов кости. Такие дефекты часто возникают в результате патологического процесса (инфекции, опухоли и др.), причины которого требуют медикаментозного лечения. Поэтому совершенно необходимо насыщение трансплантируемого костного матрикса лекарственными препаратами (антибиотиками, стимуляторами регенерации и др.), что позволит создать локальную концентрацию в 100 и 1000 раз большую, чем при системном приеме этих веществ. На этапе проектирования технологии депонирования лекарственного препарата в очищенный костный матрикс (КМ) мы исследуем эффективность двух методов:

- импрегнацию в потоке сверхкритического CO₂, модифицированного полярным со-растворителем в качестве растворителя препарата и транспортирующего потока;
- импрегнацию при давлениях ниже атмосферного (вакуумная пропитка) раствором препарата в полярном растворителе.

Для пропитки был выбран ванкомицин (C₆₆H₇₅Cl₂N₉O₂₄) – антибиотик, разветвленный трициклический гликозилированный пептид с бактерицидной активностью в отношении большинства организмов. Ванкомицин обладает молярной массой 1449,3 г/моль и дипольным моментом 15,8 Дб. Очевидно, диоксид углерода следует модифицировать полярным со-растворителем. Также, необходим энтрейнер для переноса препарата в поровые каналы КМ при вакуумной пропитке. В обоих случаях использовался диметилсульфоксид (CH₃)₂SO. Растворимость ванкомицина в ДМСО имеет величину 10,5 г/100 г при 20⁰С.

Процесс сверхкритической импрегнации КМ проводился при давлении 300 бар и температуре 40⁰С. По окончании эксперимента и «дегазации» образца - выхода остаточного CO₂ и испарения ДМСО из поровых каналов эксперимент повторялся.

Вакуумная импрегнация очищенного КМ раствором «ДМСО – ванкомицин» осуществлялась при показаниях вакуумметра (-1) – (-0.5) кгс/см². После каждой пропитки

осуществлялась «дегазация» образца - испарение ДМСО из поровых каналов при атмосферном давлении.

Помимо мониторинга изменения массы образцов с точностью с точностью $\pm 10^{-5}$ кг, эффективность импрегнации очищенного КМ оценивалась методом термогравиметрического анализа (ТГА). Результаты представлены на рисунках 1 и 2. Обнаружено, что большее количество препарата содержится в образце, подвергнутом вакуумной пропитке. Полученные результаты обуславливают необходимость исследований с другими со-растворителями и энтрейнерами (например, этанолом и его водными растворами).

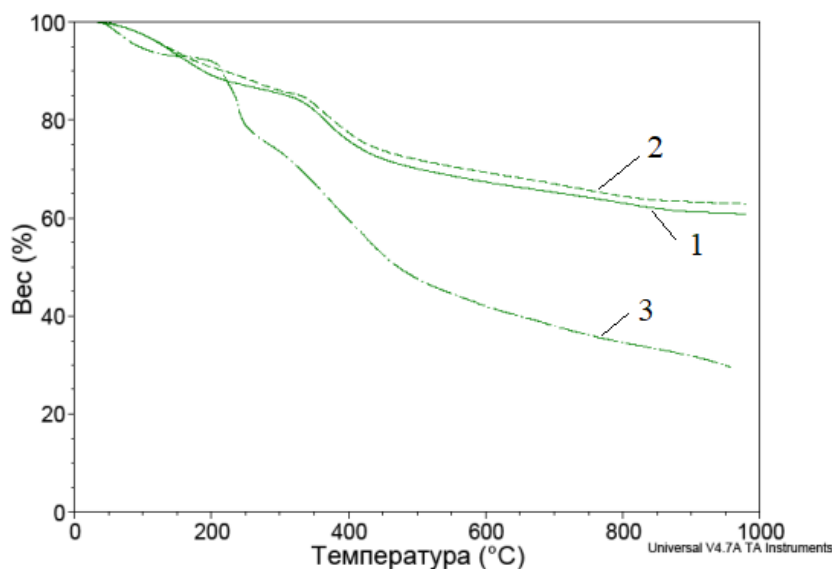


Рис. 1 – Кривые ТГА. 1 - очищенный недеминерализованный КМ; 2 – КМ после СК-импрегнации; 3 – чистый ванкомицин «эльфа».

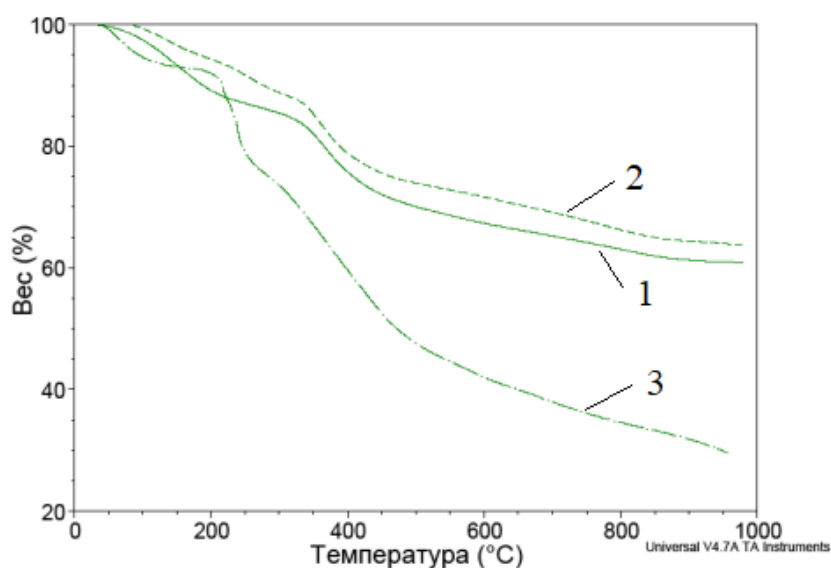


Рис. 2 – Кривые ТГА. 1 - очищенный не деминерализованный КМ; 2 - КМ после вакуумной импрегнации; 3 – чистый ванкомицин «эльфа».

SUPERCRITICAL AND VACUUM IMPREGNATION OF POROUS MATRIX
WITH A DRUG

Ignat'ev N.V.¹, Kolsanov V.S.¹, Khuzin Z.Z.¹, Gavrilov A.V.¹, Maksudov R.N.¹, Raginov I.S.²,
AlyaeV V.A.¹

¹Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

²"Republican Clinical Hospital" Ministry of Health of the Republic of Tatarstan, Kazan, Russia

r.n.maksudov@gmail.com

The aim of the research is to determine the parameters of mass transfer that ensure the production of a highly purified composite material, including a bone matrix and a drug for replacing bone defects. Such defects often arise as a result of a pathological process (infection, tumor, etc.), the causes of which require drug treatment. Therefore, it is absolutely necessary to saturate the transplanted bone matrix with drugs (antibiotics, regeneration stimulant, etc.), which will create a local concentration 100 and 1000 times higher than with systemic administration of these substances. At the stage of designing a technology for depositing a drug in a purified bone matrix (BM), we investigate the effectiveness of two methods:

- 1 - impregnation in a stream of supercritical CO₂ modified with a polar co-solvent as a solvent for the drug and a transport stream;
- 2 - impregnation at pressures below atmospheric (vacuum impregnation) with a solution of the drug in a polar solvent.

For impregnation, vancomycin (C₆₆H₇₅Cl₂N₉O₂₄) was chosen - an antibiotic, a branched tricyclic glycosylated peptide with bactericidal activity against most organisms. Vancomycin has a molar mass of 1449.3 g/mol and a dipole moment of 15.8 dB. Obviously, carbon dioxide should be modified with a polar co-solvent. Also, an entrainer is needed to transfer the drug into the pore channels of the BM during vacuum impregnation. In both cases, dimethyl sulfoxide (CH₃)₂SO was used. The solubility of vancomycin in DMSO is 10.5 g/100 g at 20° C.

The process of supercritical impregnation of BM was carried out at a pressure of 300 bar and a temperature of 40°C. At the end of the experiment and "degassing" of the sample - the release of residual CO₂ and evaporation of DMSO from the pore channels, the experiment was repeated.

Vacuum impregnation of the purified BM with a solution of "DMSO - vancomycin" was carried out when the vacuum gauge readings (-1) - (-0.5) kgf/cm². After each impregnation, the sample was "degassed" – the evaporation of DMSO from the pore channels at atmospheric pressure.

In addition to monitoring the mass change of the samples with an accuracy of $\pm 10^{-5}$ kg, the efficiency of impregnation of the purified BM was evaluated by the method of thermogravimetric analysis (TGA). The results are shown in Figures 1 and 2. It was found that a larger amount of the vancomycin is contained in the sample exposed to vacuum impregnation. The results obtained necessitate studies with other co-solvents and entrainers (for example, ethanol and its aqueous solutions).

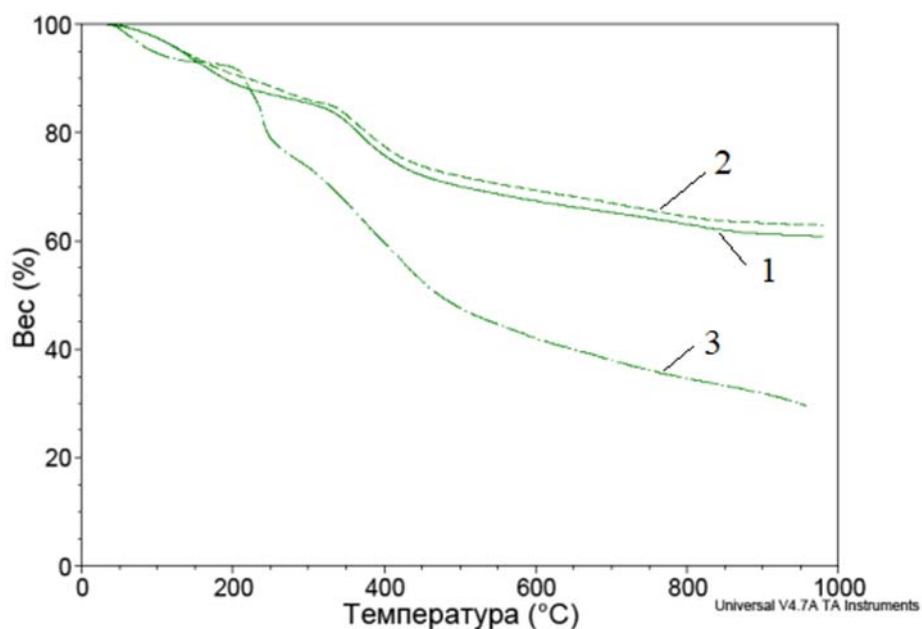


Fig.1. TGA curves. 1 - purified non-demineralized BM; 2 - BM after SC-impregnation; 3 – pure vancomycin.

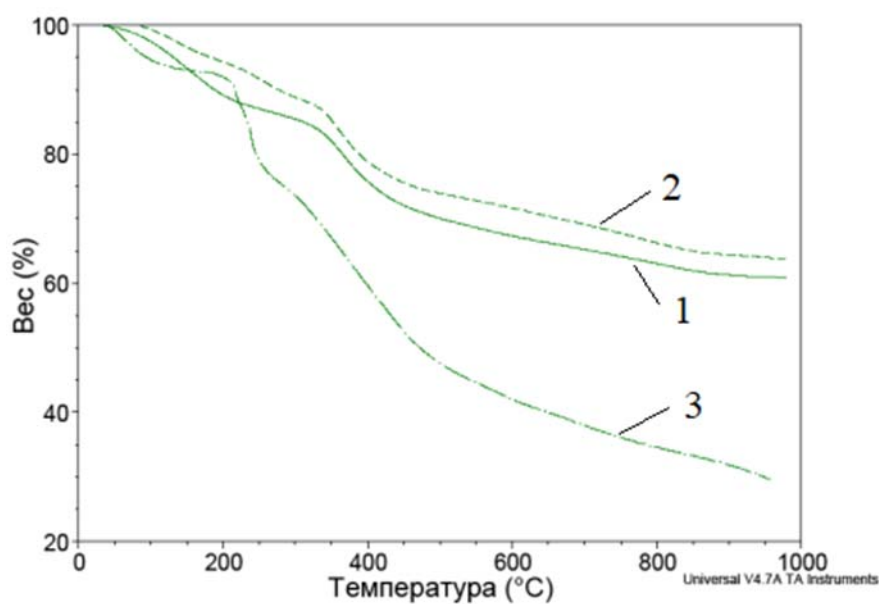


Fig. 2. TGA curves. 1 - purified non-demineralized BM; 2 - BM after vacuum impregnation; 3 – pure vancomycin.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МАССОПЕРЕНОСА ИЗ ПОРИСТОГО МАТРИКСА В ПОТОКЕ СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Колсанов В.С.¹, Хузин З.З.¹, Максудов Р.Н.¹, Рагинов И.С.², Аляев В.А.¹¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия²«Республиканская клиническая больница» Минздрав РТ, Казань, Россияr.n.maksudov@gmail.com

В настоящее время при повреждениях и разрушениях опорных тканей организма проводится их полное восстановление с помощью, в том числе, препаратов биогенной природы. Обработка сверхкритическим диоксидом углерода позволяет стерилизовать материал против ряда бактерий и вирусов, сохраняя при этом механические свойства кортикальной кости [1].

В настоящей работе ставилась задача исследовать влияние параметров процесса на эффективность извлечения экстрактивных соединений из недеминерализованного костного матрикса ксеногенного происхождения суб- и сверхкритическим диоксидом углерода; осуществить термодинамическое моделирование растворимости извлекаемых компонентов как функции плотности и температуры растворителя по методу [2].

Эксперименты проводились при давлениях 200 и 300 бар на изотермах 20°C, 25°C, 35°C и 40°C. Ограничение по температуре определяется термической неустойчивостью факторов роста в составе матрикса. Моделирование процесса извлечения [3] позволило оценить начальное содержание извлекаемого «псевдокомпонента» в каждом образце, получить кривые извлечения в долях от начального содержания и оценить влияние параметров процесса на его эффективность. В соответствии с моделью, растворимость экстракта определялась корреляцией кривых выхода от массы использованного растворителя. Наклон линейного участка Y , зависящий от соотношения «количество извлеченного компонента - количество использованного растворителя», определяет растворимость экстракта в растворителе C_0 , г/л:

$$C_0 = \frac{m_e}{m_s} = \frac{m_e}{m_0} \cdot \frac{m_0}{m_s} = Y / \frac{m_s}{m_0},$$

где m_s - масса использованного растворителя, г; m_e - масса извлеченного экстракта, г; m_0 - начальная масса экстракта в образце, г; Y - наклон линейного участка экстракционной кривой.

Эффективность очистки костного матрикса оценивалась методами дифференциально сканирующей калориметрии [4] и термогравиметрического анализа [6]. Анализировался образец, очищенный при температуре 20⁰С и давлении 200 бар. Обнаружено упрочняющее влияние СО₂ на неорганическую часть костного матрикса. Начальное и конечное содержание органики в образце позволяет оценить степень его очистки в 58 %. Рассчитанный по методике [3] выход экстракта из анализируемого образца составил 68,95 % от начального содержания извлекаемых компонентов m_0 . Расхождение результатов модельного приближения и лабораторного анализа составило более 10 %.

Выход экстрактивных соединений из образцов костного матрикса, очищенных при температуре 40⁰С и давлении 300 бар, составил 92 % от их начального содержания.

Для корреляции растворимости «псевдокомпонента», извлекаемого из костного матрикса, с плотностью (концентрацией) растворителя была использована модель, предложенная в [2]. Модель позволяет вычислить равновесную концентрацию C_0 из закона действующих масс по уравнению вида

$$\ln C_0 = k \cdot \ln \rho + \frac{a}{T} + b.$$

Точность корреляции оценивалась по среднему абсолютному относительному отклонению (AARD) и оказалась равной 7,22% в исследованном диапазоне параметров.

Литература:

1. N. Russell, A. Rives, N. Bertollo, M. H. Pelletier, W. R. Walsh, The effect of sterilization on the dynamic mechanical properties of paired rabbit cortical bone // Journal of Biomechanics, V. 46, Issue 10, 2013, p. 1670 – 1675.
2. J. Chrastil, Solubility of solids and liquids in supercritical gases // Journal of Physical Chemistry 86 (1982) 3016–3021.
3. E. Reverchon, C. Marrone, Modeling and simulation of the supercritical CO₂ extraction of vegetable oils // Journal of Supercritical Fluids 19 (2001) 161–175.
4. Гадельшин, Р.Н. Силоксановые резины с повышенной термо- и огнестойкостью / Р.Н. Гадельшин, А.Р. Курбангалеева, В.И. Тайорова, Р.К. Сабиров, С.И. Вольфсон, Ю.Н. Хакимуллин, Е.С. Нефедьев // Каучук и резина. - 2018. - Т. 77, № 3. - С. 188-194.
5. Garipov, R.M. Silicon-containing amine curing agents and their applications to protective epoxide compositions / R.M. Garipov, A.I. Zagidullin, M.V. Kolpakova, O.V. Stoyanov // Polymer science, Series D. Glues and Sealing Materials. - 2011.- Vol. 4, № 3.- P. 188-195.

MODELLING OF MASS TRANSFER FROM A POROUS MATRIX IN A FLOW OF SUB-
AND SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE.

Kolsanov V.S.¹, Khuzin Z.Z.¹, Maksudov R.N.¹, Raginov I.S.², Alyaev V.A.¹

¹*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*

²*"Republican Clinical Hospital" Ministry of Health of the Republic of Tatarstan, Kazan, Russia*

r.n.maksudov@gmail.com

At present, in case of damage and destruction of the supporting tissues of the body, their complete restoration can be carried out with the help of biogenic preparations. Supercritical carbon dioxide treatment allows sterilization of the material against a number of bacteria and viruses, while maintaining the mechanical properties of the cortical bone [1].

In this work, the task was to investigate the effect of process parameters on the efficiency of purification of non-demineralized bone matrix of xenogeneic origin by sub- and supercritical carbon dioxide; to carry out thermodynamic modeling of the solubility of the extracted components as a function of the solvent density and temperature by the method [2].

The experiments were carried out at pressures of 200 and 300 bar on isotherms of 20° C, 25° C, 35° C and 40° C. The temperature limitation is determined by the thermal instability of growth factors in the matrix. Modeling the extraction process [3] made it possible to estimate the initial content of the extracted "pseudocomponent" in each sample, to obtain the extraction curves in fractions of the initial content and to evaluate the influence of the process parameters on its efficiency. In accordance with the model, the solubility of the extract was determined by the correlation of the yield curves from the weight of the solvent used. The slope of the linear section Y , depending on the ratio "the amount of the extracted component - the amount of the solvent used", determines the solubility of the extract in the solvent C_0 , g/l:

$$C_0 = \frac{m_e}{m_s} = \frac{m_e}{m_0} \cdot \frac{m_0}{m_s} = Y / \frac{m_s}{m_0},$$

where m_s is the mass of the solvent used, g; m_e is the mass of the extract, g; m_0 is the initial mass of the extract in the sample, g; Y is the slope of the linear portion of the extraction curve.

The efficiency of bone matrix purification was assessed by differential scanning calorimetry [4] and thermogravimetric analysis [6]. The analyzed sample was purified at a temperature of 20°C and a pressure of 200 bar. The strengthening effect of CO₂ on the inorganic part of the bone matrix was found. The initial and final organic content in the sample makes it possible to estimate the degree of its purification at 58%. The extract yield from the analyzed sample calculated by the method [3] was 68.95% of the initial content of the extracted

components m_0 . The discrepancy between the results of the model approximation and laboratory analysis was more than 10%.

The yield of extractive compounds from bone matrix samples purified at a temperature of 400C and a pressure of 300 bar was 92% of their initial content.

The model proposed in [2] was used to correlate the solubility of the "pseudocomponent" extracted from the bone matrix with the density (concentration) of the solvent. The model makes it possible to calculate the equilibrium concentration C_0 from the mass action law using an equation of the form

$$\ln C_0 = k \cdot \ln \rho + \frac{a}{T} + b.$$

The correlation accuracy was estimated by the mean absolute relative deviation (AARD) and turned out to be 7.22% in the studied range of parameters.

References:

1. N. Russell, A. Rives, N. Bertollo, M. H. Pelletier, W. R. Walsh, The effect of sterilization on the dynamic mechanical properties of paired rabbit cortical bone // Journal of Biomechanics, V. 46, Issue 10, 2013, p. 1670 – 1675.
2. J. Chrastil, Solubility of solids and liquids in supercritical gases // Journal of Physical Chemistry 86 (1982) 3016–3021.
3. E. Reverchon, C. Marrone, Modeling and simulation of the supercritical CO2 extraction of vegetable oils // Journal of Supercritical Fluids 19 (2001) 161–175.
4. Гадельшин, Р.Н. Силоксановые резины с повышенной термо- и огнестойкостью / Р.Н. Гадельшин, А.Р. Курбангалеева, В.И. Тайорова, Р.К. Сабиров, С.И. Вольфсон, Ю.Н. Хакимуллин, Е.С. Нефедьев // Каучук и резина. - 2018. - Т. 77, № 3. - С. 188-194.
5. Garipov, R.M. Silicon-containing amine curing agents and their applications to protective epoxide compositions / R.M. Garipov, A.I. Zagidullin, M.V. Kolpakova, O.V. Stoyanov // Polymer science, Series D. Glues and Sealing Materials. - 2011.- Vol. 4, № 3.- P. 188-195.

РАСТВОРИМОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ В СК-CO₂А.Д. Сабирова¹, Д.Н. Бурдов¹, Т.Р. Билалов^{1,2},¹ ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н.Туполева-КАИ», A.D.Sabirova@yandex.ru² ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Проблема микробиологической стойкости авиационных полимерных композитных материалов (ПКМ), эксплуатирующихся в различных климатических зонах, является весьма актуальной. Наиболее агрессивными биодеструкторами материалов являются микроорганизмы, в первую очередь, плесневые грибы. Наряду с изменениями внешних признаков, также, происходит потеря функциональных характеристик ПКМ. Повышение ресурса эксплуатации изделий из ПКМ возможно обеспечить за счет использования наполнителей, обладающих биоцидным эффектом, например, можно использовать в композиции ПКМ наночастицы, такие как: оксид меди, серебра, кадмия и пр.

Для эффективного нанесения на поверхность и в подповерхностное пространство ПКМ комплекса меди необходимо подробное изучение растворимости используемого комплекса при разных температурах и давлениях в сверхкритическом диоксиде углерода. В работе [1] представлен обзор данных по растворимости ряда комплексов меди, а также результаты проведенного нами предварительного исследования на примере ацетил-ацетоната меди Cu(acac)₂. Результаты исследования показали хорошую сходимость полученных нами данных с литературой.

В то же время, важным этапом исследования растворимости является описание полученных результатов с использованием различных математических моделей. Полученные нами данные были описаны в соответствии с моделью, широко апробированной в работе [2]. Согласно этой модели, растворимость рассчитывается по следующей формуле:

$$\ln(y) = \ln\left(\frac{P_v}{P}\right) - \ln(\Phi) + \frac{Pv_i}{RT}$$

где, y – растворимость вещества в сверхкритическом флюидном растворителе, мольные доли; P_v – давление насыщенных паров растворяемого вещества при температуре T ; P – давление в системе; Φ – коэффициент летучести растворяемого вещества; v_i – мольный объем чистого растворяемого вещества; R – универсальная газовая постоянная.

Методика описания растворимости подробно описана в [3]. В случае с описанием растворимости комплексных соединений металлов, возникает сложность в определении

параметров их критической точки. Мы выбрали предложенный ранее подход [4], в рамках которого параметры критической точки комплекса определяются как сумма произведений соответствующих параметров на мольные доли компонентов комплекса. В результате мы получили следующие значения параметров критической точки: $T_{кр} = 4021,93$ К, $P_{кр} = 301,306$ МПа. Результаты описания представлены на рисунке 1 и в таблице 1.

Таблица.1. Параметры модели

Температура, К	$P_{паров}$, Па	Коэффициент бинарного взаимодействия m_{12}	Погрешность описания, %
313	4	-1,19	6,388
323	6,07	-1,14	6,201
333	4,27	-0,92	6,97

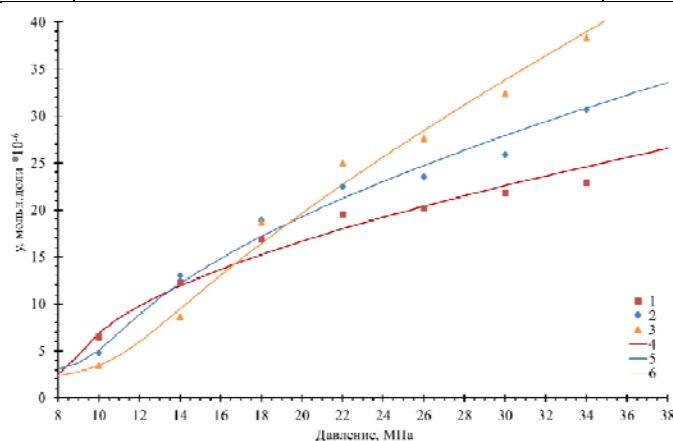


Рис. 1. Описание растворимости ацетилацетоната меди в СК CO_2

Точки – эксперимент, линии – описание, 1, 4 – 313 К, 2, 5 – 323 К; 3, 6 – 333 К

Высокая точность описания, сопоставимая с неопределенностью полученных нами ранее экспериментальных данных, свидетельствует о хорошей сходимости эксперимента с математической моделью и позволяет интерполировать данные по растворимости внутри исследованного диапазона.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-73-10029, <https://rscf.ru/project/19-73-10029/>.

1. А.Д. Сабирова, Т.Р. Билалов Растворимость ацетилацетоната меди(II) в сверхкритическом диоксиде углерода как основа технологии модификации полимерных композитных материалов // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. – 2022. – Т. 17. – № 1. – С. 26-36. - DOI: 10.34984/SCFTP.2022.17.1.002

2. Mukhopadhyay M., Rao G.V.R. Thermodynamic modeling for supercritical fluid process design // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. № 32, P. 922 - 930.

3. Bilalov T.R., Gumerov F.M., Le Neindre B. Description and generalization of solubility in supercritical fluids. LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. Dudweiler Landstr. 99, 66123 Saar-brucken, Germany. 2018, 113 P.

4. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Харлампида Х.Э., Федоров Г.И., Сагдеев А.А., Яруллин Р.С., Якушев И.А. Синтез и регенерация палладиевых катализаторов с использованием сверхкритического диоксида углерода // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. – 2009. – Т. 4. – № 2. – С. 34-52.

SOLUBILITY OF COMPLEX COPPER COMPOUNDS IN SK-CO₂A.D. Sabirova¹, D.N. Burdov¹, T.R. Bilalov^{1,2}*1 Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev - KAI**2 Kazan National Research Technological University**A.D.Sabirova@yandex.ru*

The problem of microbiological resistance of aviation polymer composite materials (PCM) operated in different climatic zones is very actual. The most aggressive biodegraders of materials are microorganisms, first of all, mold fungi. Along with changes of external signs, there is also a loss of functional characteristics of PCM. Increase of service life of products from PCM is possible to provide at the expense of use of the fillers possessing biocidal effect, for example, it is possible to use in compositions PCM nanoparticles, such as: oxide of copper, silver, cadmium and so forth.

For effective application on a surface and in a subsurface space of PCM complex copper it is necessary to study in detail solubility of a used complex at various temperatures and pressures in supercritical carbon dioxide. In [1], a review of the data on the solubility of a number of copper complexes, as well as the results of our preliminary study on the example of copper acetyl acetonate Cu(acac)₂, are presented. The results of the study showed good agreement of our data with the literature.

At the same time, an important step in the solubility study is to describe the results obtained using various mathematical models. The data we obtained were described in accordance with the model extensively tested in [2]. According to this model, the solubility is calculated by the following equation:

$$\ln(y) = \ln\left(\frac{P_v^i}{P}\right) - \ln(\Phi) + \frac{Pv_i}{RT}$$

where, y is the solubility of the substance in the supercritical fluid solvent, mole fractions; P_v is the saturated vapor pressure of the dissolved substance at temperature T ; P is the pressure in the system; Φ is the fugacity factor of the dissolved substance; v_i is the molar volume of pure dissolved substance; R is the universal gas constant.

The method of solubility description is described in detail in [3]. In the case of describing the solubility of complex metal compounds, there is a difficulty in determining the parameters of their critical point. We chose the previously proposed approach [4], in which the critical point parameters of a complex are defined as the sum of the products of the corresponding parameters by the mole fractions of the complex components. As a result, we obtained the following values

of the critical point parameters: $T_{cr} = 4021.93$ K, $P_{cr} = 301.306$ MPa. The description results are presented in figure 1 and table 1.

Table 1. Model parameters

Temperature, K	P_{vapor} , Pa	Binary interaction coefficient m_{12}	Description error, %
313	4	-1,19	6,388
323	6,07	-1,14	6,201
333	4,27	-0,92	6,97

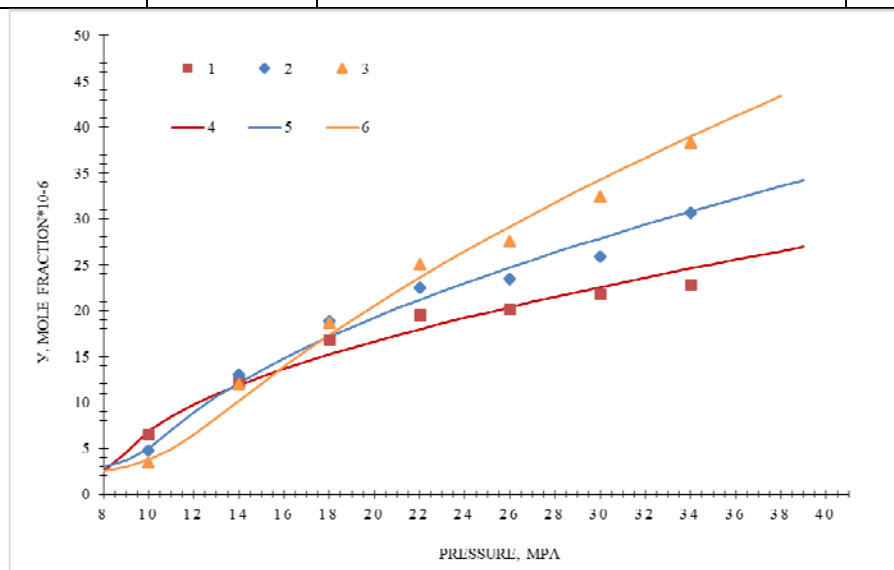


Figure 1. Description of solubility of copper acetylacetonate in CK CO_2

Dots - experiment, lines - description, 1, 4 – 313 K, 2, 5 – 323 K; 3, 6 – 333 K

The high accuracy of the description, which is comparable with the uncertainty of our previously obtained experimental data, indicates a good convergence of the experiment with the mathematical model and allows us to interpolate the solubility data within the studied range.

The study was funded by a grant from the Russian Science Foundation № 19-73-10029, <https://rscf.ru/project/19-73-10029/>.

1. A.D. Sabirova, T.R. Bilalov Solubility of Copper Acetylacetonate(II) in Supercritical Carbon Dioxide as the Basis of polymer Composite materials Modification Technology. *Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika*, 1, 26-36 (2022). <https://doi.org/10.34984/SCFTP.2022.17.1.002>

2. Mukhopadhyay M., Rao G.V.R. Thermodynamic modeling for supercritical fluid process design // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. № 32, P. 922 - 930.

3. Bilalov T.R., Gumerov F.M., Le Neindre B. Description and generalization of solubility in supercritical fluids. LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. Dudweiler Landstr. 99, 66123 Saar-brucken, Germany. 2018, 113 P.

4. T.R. Bilalov, F.M. Gumerov, F.R. Gabitov, Kh.E. Kharlampidi, G.I. Fedorov, A.A. Sagdeev, R.S. Yarullin, I.A. Yakushev Supercritical Carbon Dioxide Assisted Synthesis and Regeneration of Palladium Catalysts. Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika, 2, 34-52 (2009). <https://doi.org/>

ПОЛИФЕНОЛЬНЫЙ ПРОФИЛЬ И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ
ЭКСТРАКТОВ БУТОНОВ СОФОРЫ ЯПОНСКОЙ (*SOPHORA JAPONICA L.*),
ПОЛУЧЕННЫХ В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

Хизриева С.С., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Жаркова Г.В., Борисенко Н.И.*

*Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного
федерального университета, 344090, пр. Стачки, 194/2, г. Ростов-на-Дону, Россия*

*niborisenko@sfedu.ru

В последнее десятилетие наблюдается бурный рост работ, направленных на экстракцию и синтез новых фармацевтических субстанций на основе растительных метаболитов, давно применяемых в народной медицине. Для получения таких ценных вторичных растительных метаболитов успешно используется субкритическая вода. Субкритическая вода (СБВ) [1] является экологически чистым (не требующим специальных условий утилизации) и доступным растворителем, которая является прекрасной заменой дорогих, и зачастую, токсичных и пожароопасных органических растворителей, что способствует экономии финансовых и временных затрат.

Одним из важных растительных источников флавоноидов является софора японская (*Sophora japonica L.*) [2]. Это растение из семейства бобовых распространено в Юго-Восточной Азии и культивируется в ряде южных регионов России. Флавоноиды и фенольные кислоты, содержащиеся в софоре японской, определяют антиоксидантную активность этого растительного сырья. Так, например, из растительных составляющих софоры японской было выделено более 30 флавоноидов [3], в том числе рутин, кверцетин и ряд других фенольных соединений.

В представленной работе среда СБВ использована для получения экстрактов из бутонов *S. japonica*, изучены полифенольный профиль (сумма полифенолов и флавоноидов) и антиоксидантная активность (АОА) этих экстрактов.

АОА экстрактов бутонов софоры японской (БСЯ), полученных в различных условиях, таких как традиционная методика и в среде СБВ (в температурном диапазоне от 100 до 220°C) изучена *in vitro* в тесте со стабильным свободным радикалом 1,1-дифенил-2-пикрилгидразилом (ДФПГ) [4]. Для установления корреляции «состав-активность» экстрактов БСЯ определено суммарное содержание фенольных соединений спектрофотометрическим методом Фолина-Чокальтеу [5] в полученных экстрактах. Показано, что сумма фенолов (в пересчете на галловую кислоту) в экстракте БСЯ, полученном в СБВ при 220°C, больше (94,4 мг/г сырья), чем в экстракте, полученном традиционным способом (76,4 мг/г сырья). При этом СБВ-экстракт, полученный при

температуре 220°C, проявляет самую высокую АОА (EC₅₀=15,7 мкг/мл) среди изученных экстрактов. Полученные данные указывают на то, что АОА экстрактов БСЯ определяется содержанием фенольных соединений в извлеченных экстрактах.

Таблица. Антиоксидантная активность (АОА), суммарное содержание полифенолов и флавоноидов в экстрактах БСЯ в зависимости от способа и условий экстракции.

Способ получения экстракта из бутонов софоры японской	АОА EC ₅₀ , мкг/мл	Сумма полифенолов по галловой кислоте, мг/г сырья	Сумма полифенолов по рутину, мг/г сырья	Сумма флавоноидов по рутину, мг/г сырья
Традиц. экстракция	18.4	76.4	207.4	131.1
СБВ: 120°C	27.0	32.9	70.5	56.1
СБВ: 180°C	21.3	62.7	138.2	75.9
СБВ: 220°C	15.7	94.4	236.6	152.0

Представленные результаты демонстрируют перспективность использования СБВ для получения из БСЯ экстрактов с высоким содержанием фенольных соединений для разработки фармпрепаратов и пищевых добавок с высокой АОА.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0017).

Литература:

- [1] Галкин А.А., Лунин В.В. // Успехи химии. 2005. Т.74. №1. С. 24-40.
- [2] Bai Y., Zhao Z., Wang X., Fang J., Huang L., Zeng M., Zhang Q., Zhang Y., Zheng X. // Journal of Ethnopharmacology. 2016. Т.187. С. 160-182.
- [3] Zhu Y., Wang W., Ruan R., Chen J. // International Journal of Analytical Chemistry. 2022. Т.2022.
- [4] Хизриева С.С., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Жаркова Г.В., Борисенко Н.И. // Химия растительного сырья. 2022. №2. С. 137-146.
- [5] Тутельян В.А., Эллер К.И., Алешко-Ожевский Ю.П. // М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России. 2004. 240 с.

POLYPHENOL PROFILE AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF BUD EXTRACTS OF
SOPHORA (*SOPHORA JAPONICA* L.),
OBTAINED IN MEDIUM OF SUBCRITICAL WATER

Khizrieva S.S., Borisenko S.N., Maksimenko E.V., Vetrova E.V., Borisenko N.I.*

*Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, 344090,
Stachki Ave., 194/2, Rostov-on-Don, Russia*

*niborisenko@sfedu.ru

In the last decade, there has been a rapid increase in work aimed at the extraction and synthesis of new pharmaceutical substances based on plant metabolites, which have long been used in traditional medicine. Subcritical water is successfully used to produce such valuable secondary plant metabolites. Subcritical water (SBW) [1] is environmentally friendly (does not require special disposal conditions) and an affordable solvent, which is an excellent substitute for expensive, and often, toxic and flammable organic solvents, which saves financial and time costs.

One important plant source of flavonoids is *Sophora japonica* (*Sophora japonica* L.) [2]. This plant from the legume family is distributed in Southeast Asia and is cultivated in a number of southern regions of Russia. Flavonoids and phenolic acids contained in *S. japonica* determine the antioxidant activity of this plant raw material. For example, more than 30 flavonoids [3] were isolated from the plant components of *S. japonica*, including rutin, quercetin and several other phenolic compounds.

In the presented work, the SBW medium was used to obtain extracts from *S. japonica* buds, the polyphenol profile (the sum of polyphenols and flavonoids) and the antioxidant activity (AOA) of these extracts were studied.

AOA extracts of *sophora japonica* buds (SJB) extracts obtained under various conditions, such as the traditional technique and in the SBW environment (in the temperature range of 100 to 220°C), were studied *in vitro* in a test with a stable free radical 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) [4]. To establish the "composition-activity" correlation of SJB extracts, the total content of phenolic compounds was determined by the Folin-Chokalteu spectrophotometric method [5] in the extracts obtained. It was shown that the amount of phenols (in terms of gallic acid) in the SJB extract obtained in SBW at 220°C is greater (94,4 mg/g of raw material) than in the extract obtained by the conventional method (76,4 mg/g raw material). In this case, the SBW extract obtained at a temperature of 220°C shows the highest AOA (EC₅₀ = 15,7 µg/ml) among the studied extracts. The findings indicate that the AOA of SJB extracts is determined by the

content of phenolic compounds in the extracted extracts.

Table. Antioxidant activity (AOA), the total content of polyphenols and flavonoids in SJB extracts depending on the extraction method and conditions.

Method of obtaining extract from sophora japanese buds	AOA EC ₅₀ , µg/ml	Sum of polyphenols by gallic acid, mg/g raw material	Sum of polyphenols by rutin, mg/g raw material	Sum of flavonoids by rutin, mg/g raw material
Traditional extraction	18.4	76.4	207.4	131.1
SBW: 120°C	27.0	32.9	70.5	56.1
SBW: 180°C	21.3	62.7	138.2	75.9
SBW: 220°C	15.7	94.4	236.6	152.0

The presented results demonstrate the prospects of using SBW to obtain extracts from SJB with a high content of phenolic compounds for the development of pharmaceuticals and food additives with high AOA.

Acknowledgement. This research was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (State assignment in the field of scientific activity, project No FENW-2023-0017).

References:

- [1] Galkin A.A., Lunin V.V. // Adv. in chem. 2005.V. 74. No. 1. P. 24-40.
- [2] Bai Y., Zhao Z., Wang X., Fang J., Huang L., Zeng M., Zhang Q., Zhang Y., Zheng X. // Journal of Ethnopharmacology. 2016. V. 187. P. 160-182.
- [3] Zhu Y., Wang W., Ruan R., Chen J. // International Journal of Analytical Chemistry. 2022. V. 2022.
- [4] Khizrieva S.S., Borisenko S. N., Maksimenko E.V., Zharkova G.V., Borisenko N.I. // Chemistry of plant raw material. 2022. No. 2. P. 137-146.
- [5] Tutelian V.A., Eller K.I., Aleshko-Ozhevsky Y.P. // M.: Fed. Centre of the State San. Surveillance of the Min. of Health of Rus. 2004, p. 240.

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ СОЛЬВЕНТНАЯ ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ
ЖЕЛЕЗНЫХ НАНОЧАСТИЦ: ВЛИЯНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ НЕФТЯНОГО
ОСТАТКА И КОНЦЕНТРАЦИИ ПРЕКУРСОРА НА СОРБЦИЮ АСФАЛЬТЕНОВ

Припахайло А.В., Магомедов Р.Н., Марютина Т.А.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии
наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва, Россия*

E-mail: pripakhaylo.av@mail.ru

На сегодняшний день использование уникальных свойств растворителей в сверхкритическом состоянии на стадиях экстракции и регенерации растворителя при реализации процессов сольVENTной деасфальтизации (СДА) тяжелого нефтяного сырья (ТНС) позволяет существенно увеличить скорость экстракции и разделения образующихся фаз, добиться высокой энергоэффективности и снизить капитальные и операционные затраты относительно традиционных процессов СДА. Несмотря на это, использование относительно высокомолекулярных и менее селективных растворителей, таких как н-пентан, наиболее привлекательных для получения максимальных количеств деасфальтизата (ДА) и последующей переработки в компоненты моторных топлив, приводит к выделению в ДА не только смол, но и части асфальтенов сырья, что сильно ухудшает его качество. Одним из перспективных способов повышения эффективности процесса сверхкритической СДА ТНС является дополнительное воздействие на нефтяную дисперсную систему путем внесения в систему высокодисперсных сорбционных материалов. В этой связи использование оксидов переходных металлов, таких как железо, в виде наноразмерных частиц обеспечивает высокую концентрацию доступных для сорбции активных центров в объеме системы, позволяя увеличить эффективность удаления асфальтенов и металлов из состава нефтяного сырья [1].

В настоящем докладе представлены результаты исследования влияния состава и свойств исходных образцов мазутов и концентрации прекурсора на средний размер частиц Fe_2O_3 , формируемых *in situ* в нефтяном остатке из водного раствора нитрата (III) железа в результате термообработки обратной микроэмульсии. В результате исследований частиц оксида железа методом просвечивающей электронной микроскопии установлено незначительное влияние содержания С7-асфальтенов, их состава и свойств на средний размер наночастиц оксида железа. Показано, что концентрации оксида железа до 0,5% мас. в составе нефтяного остатка позволяют добиться получения наночастиц с размером от ~6 до ~55 нм. Увеличение концентрации оксида железа свыше 0,5% мас. приводит к

значительному увеличению размеров частиц и формированию агломератов неоднозначной формы.

Проведено исследование влияния концентрации формируемых *in situ* частиц Fe_2O_3 на эффективность процесса СДА субкритическим пентаном. Показано, что эффективность удаления С7-асфальтенов и концентрирования их в составе асфальта возрастает с увеличением исходной концентрации в нефтяном остатке, а также содержания гетероатомов и металлов, а, следовательно, полярности асфальтенов. Установлено, что концентрация оксида железа на уровне 0,5% мас., обеспечивающая формирование в составе остатка однородных частиц наноразмерного диапазона, позволяет добиться повышения эффективности удаления асфальтенов с ~80 до 86–90% мас. при сохранении высоких выходов ДА на уровне выше 80% мас. Дальнейшее увеличение концентрации частиц свыше 0,5% мас., по-видимому, является нецелесообразным, так как приводит к быстрому снижению выхода ДА и степени концентрирования асфальтенов в асфальте.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ГЕОХИ РАН.

Литература:

[1] Magomedov R. N., Pripakhailo A. V., Maryutina T. A. Effect of iron oxide nanoparticle addition on the efficiency of solvent deasphalting of oil residue with subcritical pentane // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2020. V. 14. №. 7. P. 1098-1102.

SUPERCRITICAL SOLVENT DEASPHALTING WITH THE ADDITION OF IRON NANOPARTICLES: EFFECTS OF THE COMPOSITION AND PROPERTIES OF OIL RESIDUE AND PRECURSOR CONCENTRATION ON ASPHALTENE SORPTION

Pripakhaylo A.V., Magomedov R.N., Maryutina T.A.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry Russian Academy of Sciences,

Kosygin Str. 19, 119991, Moscow, Russia

E-mail: pripakhaylo.av@mail.ru

To date, the use of the unique properties of solvents in the supercritical state at the stages of solvent extraction and regeneration in the implementation of solvent deasphalting (SDA) for heavy petroleum feedstocks (HPF) can significantly increase the rate of extraction and separation of the formed phases, achieve high energy efficiency and reduce capital and operating costs relative to traditional SDA. Despite this, the use of relatively high molecular weight and less selective solvents, such as n-pentane, which are the most attractive for obtaining the maximum amounts of deasphalted oil (DAO) and subsequent processing into transportation fuels, leads to the release of not only resins into DAO, but also part of the asphaltenes of the raw material, which greatly degrades its quality. One of the promising ways to increase the efficiency of the supercritical SDA HPF is an additional impact on the oil dispersed system by introducing highly dispersed sorption materials into the system. In this regard, the use of oxides of transition metals, such as iron, in the form of nanosized particles provides a high concentration of active sites available for sorption in the volume of the system, making it possible to increase the efficiency of the removal of asphaltenes and metals from the oil feedstock [1].

This report presents the results of a study of the effect of the composition and properties of the atmospheric residues and the concentration of the precursor on the average size of Fe₂O₃ particles formed in situ in the oil residue from an aqueous solution of iron (III) nitrate as a result of thermal treatment of the reverse microemulsion. As a result of the study of iron oxide particles by the method of transmission electron microscopy, an insignificant effect of the content of C7-asphaltene, their composition and properties on the average size of iron oxide nanoparticles was established. It has been shown that the concentration of iron oxide up to 0.5% wt. in the composition of the oil residue make it possible to obtain nanoparticles with a size of ~6 to ~55 nm. The increase in the concentration of iron oxide over 0.5% wt. leads to a significant increase in particle size and the formation of agglomerates of ambiguous shape.

The study of SDA of atmospheric residues was carried out by subcritical pentane. It has been shown that the efficiency of removal of C7-asphaltenes and their concentration in the composition of asphalt increases with an increase in the initial concentration in the oil residue, as well as the content of heteroatoms and metals, and, consequently, the polarity of asphaltenes. It has been established that the concentration of iron oxide at the level of 0.5% wt., which ensures the formation of uniform particles of the nanosized range in the composition of the residue, makes it possible to achieve an increase in the efficiency of asphaltene removal from ~80 to 86–90% wt. while maintaining high of DAO yields at a level above 80% wt. A further increase in the concentration of particles above 0.5 wt.%, apparently, is inappropriate, as it leads to a rapid decrease of the DAO yield and the degree of concentration of asphaltenes in asphalt.

The research was carried out within the state assignment of Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS.

References:

[1] Magomedov R. N., Pripakhailo A. V., Maryutina T. A. Effect of iron oxide nanoparticle addition on the efficiency of solvent deasphalting of oil residue with subcritical pentane // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2020. V. 14. №. 7. P. 1098-1102.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ
ХИТОЗАН/ГИАЛУРОНОВЫХ ГУБОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
САМОНЕЙТРАЛИЗУЮЩЕГО РАСТВОРИТЕЛЯ - УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

STUDY OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOSITE BIOCOMPATIBLE
CHITOSAN/HYALURONIC SPONGES USING A SELF-NEUTRALIZING SOLVENT -
CARBONIC ACID

Э.И. Дрэгер^{1,2}, И.С. Чащин², Н.Р. Кильдеева¹

¹ *Российский государственный университет имени А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)*

² *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,*

**e-mail: chaschin@polly.phys.msu.ru*

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к материалам, получаемым из возобновляемых ресурсов, в частности и к полимерам природного происхождения. Среди данной группы полимерных материалов особое место занимают хитин и его диацетилированное производное – хитозан (ХТЗ), а также гиалуроновая кислота (ГК). Хитозан - природный аминополисахарид, активно применяющийся в биомедицине в качестве пленок и покрытий в связи с уникальным сочетанием антимикробных, биосовместимых свойств и поликатионной природы этого полимера [1]. Наличие аминогруппы придает хитозану способность к растворимости в воде при кислых значениях рН. Гиалуроновая кислота (ГК) представляет собой линейный высокомолекулярный полисахарид, состоящий из повторяющихся дисахаридных звеньев N-ацетил-D-глюкозамина и D -глюкуроновой кислоты [2]. Благодаря своей хорошей биосовместимости, биоразлагаемости, а также отличным гелеобразующим свойствам гиалуроновая кислота демонстрирует потенциал в биомедицинских приложениях.

Настоящая работа посвящена формированию биосовместимых хитозан-гиалуроновых губок из растворителя на основе CO₂ под высоким давлением, т.е. угольной кислоты. Данный растворитель является весьма перспективными с точки зрения биомедицины, поскольку обладает выраженными антимикробными свойствами, но при этом остаточные следы растворителя гипоаллергенны и биосовместимы с организмом человека. Целью работы было исследование структуры и свойств, нанокomпозитных губок

на основе хитозана и гиалуроновой кислоты получаемых с использованием самонейтрализующегося растворителя - угольной кислоты.

Была исследована структура губок методом микроскопии высокого разрешения (СЭМ, ЭДС) исследованы функциональные свойства губок, выявлен характер взаимодействия полимеров в губке с помощью ИК НПВО спектроскопии. Показано, что в зависимости от соотношения хитозана к гиалуроновой кислоте изменяются такие свойства как – влагонасыщение, пористость, а также механико-прочностные свойства. Было выявлено, что оптимальные соотношения ХТЗ/ГК, с точки зрения функциональных свойств, находятся в промежутке от 7:1 до 10:1. Получаемые матрицы подобного состава имеют наибольший коэффициент влагонасыщения ($\Delta\phi=20\pm 5\%$, относительно хитозановой губки) и улучшенные механико-прочностные свойства. Показано, что добавление генипина в количестве ~ 1.5 мас. % к раствору ХТЗ и ГК (при оптимальном соотношении полимеров) в угольной кислоте приводит к значительному повышению прочностных характеристик материала по сравнению с губкой, приготовленной без генипина ($\Delta\sigma = 50 \pm 15\%$, $\Delta\varepsilon = 130 \pm 20\%$). Показана возможность получения композитных губок ХТЗ/ГК с внедрёнными наночастицами *Ag*, которые имеют выраженные антимикробные свойства.

Currently, there is an increased interest in materials derived from renewable resources, in particular, in polymers of natural origin. Among this group of polymeric materials, a special place is occupied by chitin and its diacetylated derivative, chitosan (Cht), as well as hyaluronic acid (HA). Chitosan is a natural aminopolysaccharide that is actively used in biomedicine as films and coatings due to the unique combination of antimicrobial and biocompatible properties and the polycationic nature of this polymer [1]. The presence of an amino group gives chitosan the ability to dissolve in water at acidic pH values. Hyaluronic acid (HA) is a linear high molecular weight polysaccharide consisting of repeating disaccharide units of N-acetyl-D-glucosamine and D-glucuronic acid [2]. Due to its good biocompatibility, biodegradability, as well as excellent gelling properties, hyaluronic acid shows potential in biomedical applications. This work is devoted to the formation of biocompatible chitosan-hyaluronic sponges from a CO₂-based solvent under high pressure, i.e., carbonic acid. This solvent is very promising from the point of view of biomedicine, since it has pronounced antimicrobial properties, but at the same time, residual traces of the solvent are hypoallergenic and biocompatible with the human body. The aim of the work was to study the structure and properties of nanocomposite sponges based on chitosan and hyaluronic acid obtained using a self-neutralizing solvent - carbonic acid. The structure of the sponges was studied by high-resolution microscopy (SEM, EMF), the functional properties of the sponges were studied, and the nature of the interaction of polymers

in the sponge was revealed using ATR IR spectroscopy. It is shown that, depending on the ratio of chitosan to hyaluronic acid, such properties as moisture saturation, porosity, as well as mechanical and strength properties change. It was found that the optimal ratios of Cht/HA, in terms of functional properties, are in the range from 7:1 to 10:1. The resulting matrices of similar composition have the highest moisture saturation coefficient ($\Delta\varphi=20\pm 5\%$, relative to the chitosan sponge) and improved mechanical and strength properties. It was shown that the addition of genipin in an amount of ~ 1.5 wt. % to a solution of Cht and HA (at an optimal ratio of polymers) in carbonic acid leads to a significant increase in the strength characteristics of the material compared to a sponge prepared without genipin ($\Delta\sigma = 50 \pm 15\%$, $\Delta\varepsilon = 130 \pm 20\%$). The possibility of obtaining composite Cht/HA sponges with embedded Ag nanoparticles, which have pronounced antimicrobial properties, is shown.

Литература:

- [1] Casettari L., Vllasaliu D., Lam J., et.al. Biomedical applications of amino acid-modified chitosans: A review. // Biomaterials. -2012, - V.33(30), -c. 7565-7580
- [2] Ameer GA, Mahmood TA, Langer R. . A biodegradable composite scaffold for cell transplantation. // J. Orthop. Res. -2002, -20, -c. 16-19

ПОЛУЧЕНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА ИЗ СЕМЯН РАСТОРОПШИ ПЯТНИСТОЙ И
КОСТОЧЕК ВИНОГРАДА СОРТА МОЛДОВА

Балаева Ш.А.¹, Рамазанов А. Ш.^{1,2}

¹*Дагестанский государственный университет*

²*Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики, филиал ОИВТ РАН*

balashamsiyat@mail.ru

Химический состав растительных масел зависит от природно-климатических условий произрастания растительного сырья и способа их получения. Республика Дагестан представляет собой уникальный край, где сочетаются разные природные условия. Здесь представлен широкий выбор жирно-масличных растений как произрастающих в диком виде, так и культивируемых. Одними из них являются виноград сорта Молдова и расторопша пятнистая.

Ранее нами были определены оптимальные параметры экстракции жирных масел из семян расторопши пятнистой и косточек винограда [1, 2]. Целью настоящей работы является уменьшение давления диоксида углерода при сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) жирного масла, за счет предварительной ультразвуковой (УЗ) и микроволновой (МВ) обработки сырья.

В докладе представлены результаты экстракции масла из семян расторопши пятнистой и косточек винограда с использованием лабораторной экстракционной системы модель SFE 1000M1-2-FMC 50 (Waters Corporation США) после предварительной УЗ и МВ обработки сырья. Установлено влияние параметров СКФЭ диоксидом углерода на физико-химические показатели и жирнокислотный состав растительных масел.

Список литературы

1. Рамазанов А.Ш., Балаева Ш.А. Экстракция жирного масла из плодов расторопши пятнистой сверхкритическим диоксидом углерода // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2020. – Т. 15. – № 4. – С. 49-58.
2. Рамазанов А.Ш., Шахбанов К.Ш. Исследование масла из косточек винограда, получаемого экстракцией сверхкритическим диоксидом углерода // Химия растительного сырья. – 2018. – №. 1. – С. 75-81.

OBTAINING VEGETABLE OIL FROM MILK THISTLE SEEDS AND SEEDS OF GRAPES
OF THE MOLDOVA VARIETY

Balayeva Sh.A.¹, Ramazanov A. Sh.^{1,2}

¹*Dagestan State University*

²*Institute for Geothermal Research, Dagestan Scientific Center, Russian Academy of Sciences*

balashamsiyat@mail.ru

The chemical composition of vegetable oils depends on the natural and climatic conditions of the growth of vegetable raw materials and the method of their production. The Republic of Dagestan is a unique region where different natural conditions are combined. There is a wide selection of fatty oil plants both growing wild and cultivated. Some of them are grapes of the Moldova variety and milk thistle spotted.

Previously, we determined the optimal parameters for the extraction of fatty oils from milk thistle seeds and grape seeds [1, 2]. The purpose of this work is to reduce the pressure of carbon dioxide during supercritical fluid extraction (SCFE) of fatty oil, due to preliminary ultrasonic (US) and microwave (MV) processing of raw materials.

The report presents the results of oil extraction from milk thistle seeds and grape seeds using a laboratory extraction system model SFE 1000M1-2-FMC 50 (Waters Corporation USA) after preliminary ultrasonic and MV processing of raw materials. The influence of the parameters of SCFE with carbon dioxide on the physico-chemical parameters and fatty acid composition of vegetable oils has been established.

1. Ramazanov A.Sh., Balayeva Sh.A. Extraction of fatty oil from milk thistle fruits with supercritical carbon dioxide // *Supercritical fluids: theory and practice*. - 2020. – Vol. 15. – No. 4. – pp. 49-58.

2. Ramazanov A.Sh., Shakhbanov K.Sh. Investigation of grape seed oil obtained by extraction with supercritical carbon dioxide // *Chemistry of vegetable raw materials*. – 2018. – No. 1. – pp. 75-81.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОГО АНАЛИЗА ДАННЫХ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ

Фунтикова А.Р., Лебедев И.В., Меньшутина Н.В.*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,**г. Москва, Россия**E-mail: igor170491@yandex.ru*

Сверхкритические флюиды (СКФ) – это вещества, находящиеся в состоянии, при котором отличии между жидкой и газовой фазой отсутствуют. Такое состояние достигается путем достижения критических значений давления и температуры. Главной особенностью таких веществ является высокая растворимость – сверхкритические флюиды значительно превосходят газы по способности растворять жидкости и твердые тела, что позволяет эффективно применять их в качестве экстрагентов и растворителей. В связи с этим СКФ находят широкое применение в технологических процессах химической промышленности.

С целью снижения затрат и повышения эффективности технологических процессов необходим предварительный расчет растворимости веществ в СКФ. Основное влияние на растворимость оказывают структурные свойства растворяемого вещества, а также значения давления и температуры, при которых происходит процесс. Следовательно, используя эти данные, можно установить зависимость, описывающую взаимосвязь показателя растворимости, структуры и других параметров. Для решения таких задач часто используется подход поиска количественных соотношений «структура-свойство» (quantitative structure-property relationship, QSPR). В основе данного подхода лежит поиск функциональной зависимости физических или химических свойств вещества от структуры. Структурные свойства вещества описываются с помощью молекулярных дескрипторов.

В настоящей работе предложен программно-аналитический комплекс, который позволяет автоматизированно прогнозировать растворимость веществ в сверхкритических флюидах методом QSPR с применением методов интеллектуального анализа данных. Программно-аналитический комплекс содержит базу данных по растворимости веществ в сверхкритических флюидах, а также данные о молекулярных дескрипторах исследуемых веществ. Вещества со схожими характеристиками разбиваются на группы, для которых далее осуществляется поиск зависимости растворимости от структурных свойств. Для поиска зависимости «структура-свойство» предлагается использовать генетический алгоритм, с помощью которого определяется набор ключевых структурных

характеристик, которые влияют на растворимость группы веществ в сверхкритических жидкостях.

Таким образом, разработанный программно-аналитический комплекс позволяет, используя данные об экспериментальных значениях растворимости группы веществ со схожими структурами, подобрать набор молекулярных дескрипторов для получения зависимости «структура-свойство» для данной группы веществ. Полученная зависимость позволит прогнозировать значения растворимости в сверхкритических флюидах для новых веществ со схожей структурой, для которых отсутствуют экспериментальные данные по растворимости. Это позволит существенно сократить затраты при разработке технологических процессов с использованием СКФ путем частичной замены натуральных экспериментов вычислительными.

Работа выполнена в рамках соглашения по государственному заданию от 21 октября 2022 года № 075-03-2022-217/3 между РХТУ им. Д.И. Менделеева и Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

USING DATA MINING METHODS TO PREDICT SOLUBILITY
IN SUPERCRITICAL FLUIDS

Funtikova A. R., Lebedev I.V., Menshutina N.V.

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

E-mail: igor170491@yandex.ru

Supercritical fluids (SCF) are substances in a state in which there are no differences between the liquid and gas phases. This state is achieved by reaching critical values of pressure and temperature. The main feature of such substances is their high solubility – supercritical fluids significantly exceed gases in their ability to dissolve liquids and solids, which makes it possible to effectively use them as extractants and solvents. In this regard, SCF is widely used in technological processes of the chemical industry.

In order to reduce costs and increase the efficiency of technological processes, a preliminary calculation of the solubility of substances in the SCF is necessary. The main influence on solubility is exerted by the structural properties of the solute, as well as the values of pressure and temperature at which the process takes place. Therefore, using these data, it is possible to establish a relationship describing the relationship of the solubility index, structure and other parameters. To solve such problems, the quantitative structure-property relationship approach, QSPR, is often used. This approach is based on the search for the functional dependence of the physical or chemical properties of a substance on the structure. The structural properties of a substance are described using molecular descriptors.

In this paper, a software and analytical complex is proposed that allows automated creation of equations for calculating solubility in supercritical fluids by the QSPR method using data mining methods.

The software and analytical complex contains a database on the solubility of substances in supercritical fluids, as well as data on the molecular descriptors of the substances under study. Substances with similar characteristics are divided into groups, for which the solubility dependence on structural properties is further searched. To find the structure-property relationship, it is proposed to use a genetic algorithm that determines a set of key structural characteristics that affect the solubility of a group of substances in supercritical fluids.

Thus, the developed software and analytical complex allows, using data on experimental solubility values of a group of substances with similar structures, to select a set of molecular descriptors to obtain a structure-property relationship for a given group of substances. The obtained dependence will make it possible to predict the solubility values in supercritical fluids for new substances with a similar structure, for which there are no experimental data on

solubility. This will significantly reduce costs in the development of technological processes using SCF by partially replacing field experiments with computational ones.

The work was carried out within the framework of the agreement on the state assignment dated October 21, 2022 No. 075-03-2022-217/3 between the Russian Chemical Technical University named after DI. Mendeleev and the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ИЗЛУЧЕНИЯ В МНОГОФАЗНЫХ
ПОРИСТЫХ СИСТЕМАХ, *СИНТЕЗИРУЕМЫХ* С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СКФ

Исаева А.А., Исаева Е.А., Зимняков Д.А.

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,

Саратов, Россия

isanna.1987@mail.ru

Многофазные системы представляют интерес для науки, промышленности и биомедицины, так например, скаффолд-технологии активно используются в биомедицине для таких задач, как выращивание трехмерных клеточных конструкций, разработка биоматериалов с регулируемыми свойствами для доставки веществ, обеспечение жизнедеятельности клеток в процессе формирования определенных типов биотканей в тканевой инженерии¹⁻³. Скаффолды могут быть разработаны на основе натуральных или синтетических полимеров, биоактивной керамики, стекол, нанокompозитов^{4,5}. Структурные параметры 3D-скаффолдов определяют функциональные свойства биоматериалов. Один из перспективных методов изготовления скаффолдов основан на вспенивании предварительно пластифицированных биосовместимых полимеров с помощью газа или сверхкритической жидкости. В процессе вспенивания подобных пористых структур происходит изменение формы и размеров структурных элементов, что приводит к изменению транспортных и рефлектометрических свойств и, как следствие, к изменению статистических параметров стохастических распределений интенсивности, формируемых в условиях многократного рассеяния в среде.

В работе предложен метод численного моделирования Монте-Карло процесса переноса излучения в газожидкостных пенах на различных этапах старения. Для учета переотражения на границах раздела двух фаз применена методика на основе формул Френеля. В качестве модельной среды рассмотрены ячеистые структуры Кельвина, имитирующие газовые пузырьки в жидкой матрице в процессе старения (coarsening), представляющем переход пеноподобной среды от «влажной» к «сухой». На основе численного моделирования методом Монте-Карло и формул Френеля получены значения коэффициентов пропускания и обратного рассеяния зондирующего излучения для газожидкостной пены.

Разработка теоретических подходов к диагностике пористых материалов позволит оптимизировать синтез вспененных материалов с заданными релогическими и структурными свойствами и повысить эффективность оценки функциональных параметров подобных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-00051).

- [1] Zimnyakov D.A., Yuvchenko S.A., Isaeva A.A., Isaeva E.A., Tsypin D.V. Growth/collapse kinetics of the surface bubbles in fresh constrained foams: transition to self-similar evolution // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019. V. 579. N 123693. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123693>
- [2] Hollister S.J. Porous scaffold design for tissue engineering // *Nature Materials*. 2005. V. 4. N 7. P. 518–524. <https://doi.org/10.1038/nmat1421>
- [3] Seo S.J., Mahapatra C., R.K. Singh, Singh R.K., Knowles J.C., Kim H.-W. Strategies for osteochondral repair: Focus on scaffolds // *Journal of Tissue Engineering*. 2014. V. 5. P. 1–5. <https://doi.org/10.1177/2041731414541850>
- [4] Laube T., Weisser J., Berger S., Börner S., Bischoff S., Schubert H., Gajda M., Bräuer R., and Schnabelrauch M. In situ foamable, degradable polyurethane as biomaterial for soft tissue repair // *Mater. Sci. Eng. C*. 2017. V. 78. P. 163–174. <https://doi.org/10.1039/C4TB00525B>
- [5] O’Brien F.J. Biomaterials & scaffolds for tissue engineering // *Mater Today*. 2011. V. 14. N 3. P. 88–95. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70058-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70058-X)

NUMERICAL SIMULATION OF RADIATIVE TRANSFER IN MULTIPHASE POROUS
MATERIALS SYNTHESIZED BY THE SCF PROCESS

Isaeva A.A., Isaeva E.A., Zimnyakov D.A.

Yury Gagarin State Technical University of Saratov, Russian Federation

Isanna.1987@mail.ru

Multiphase systems are of great interest to the science, industry and biomedicine, for example, the scaffolds are actively used in biomedical applications for such tasks as a tissue growth in three dimensions, the development of biomaterials with controlled properties for substance delivery, the creating a tissue-engineering constructor or the living biocomposite¹⁻³. The scaffolds can be formed from various materials based on natural or synthetic polymers, bioactive ceramics, glass, nanoscale composites^{4,5}. The structural parameters of the 3D scaffolds set the functional properties of biomaterials. One of prospective techniques of scaffold fabrication is based on the gas- or supercritical-fluid-assisted foaming of pre-plasticized biocompatible polymers. The shape and size changes of structural elements occurs in the process of structure foaming, that lead to the transport and reflectometric properties change and, as a result, the changes in the statistical parameters of the stochastic distributions of intensity formed in conditions of multiple scattering in the environment.

To study the probing light transfer in gas-liquid foam-like media at different stages of aging a Monte Carlo numerical simulation method is proposed. To take into account the re-reflections at the phase interfaces the approach based on the Fresnel formula is apply. Kelvin cells structures are considered as a model medium, imitating gas bubbles in a liquid matrix during aging (coarsening), which represents the transition of a foam-like medium from “wet” to “dry”. The transmittance and backscattering coefficients of a probing light are obtained using the Monte Carlo numerical simulations and Fresnel formulas for the gas-liquid foams.

The development of the theoretical approaches to the diagnostics of the porous materials makes it possible to synthesize foamed materials with established rheological and structural properties to increase and improve the efficiency of evaluating of the functional characteristics for such materials.

The research was supported by RSF (project No 21-79-00051).

[1] Zimnyakov D.A., Yuvchenko S.A., Isaeva A.A., Isaeva E.A., Tsy-pin D.V. Growth/collapse kinetics of the surface bubbles in fresh constrained foams: transition to self-similar evolution // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2019. V. 579. N 123693. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123693>

- [2] Hollister S.J. Porous scaffold design for tissue engineering // Nature Materials. 2005. V. 4. N 7. P. 518–524. <https://doi.org/10.1038/nmat1421>
- [3] Seo S.J., Mahapatra C., R.K. Singh, Singh R.K., Knowles J.C., Kim H.-W. Strategies for osteochondral repair: Focus on scaffolds // Journal of Tissue Engineering. 2014. V. 5. P. 1–5. <https://doi.org/10.1177/2041731414541850>
- [4] Laube T., Weisser J., Berger S., Börner S., Bischoff S., Schubert H., Gajda M., Bräuer R., and Schnabelrauch M. In situ foamable, degradable polyurethane as biomaterial for soft tissue repair // Mater. Sci. Eng. C. 2017. V. 78. P. 163–174. <https://doi.org/10.1039/C4TB00525B>
- [5] O'brien F.J. Biomaterials & scaffolds for tissue engineering // Mater Today. 2011. V. 14. N 3. P. 88–95. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70058-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70058-X)

СПЕКТР-КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ ПОДХОД В УСЛОВИЯХ АКУСТИЧЕСКОГО
ЗОНДИРОВАНИЯ ДЛЯ МОРФОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МНОГОФАЗНЫХ
СИСТЕМ СО СВЕРХКРИТИЧЕСКИМИ ФЛЮИДНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

Исаева Е.А., Исаева А.А., Пантюков А.В., Зимняков Д.А.

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

ул. Политехническая, 77, г. Саратов, 410054, Российская Федерация

27isaevaeva@mail.ru

Пеноподобные многофазные системы в процессе структурных перестроек, например при синтезе полимерных пен с использованием технологий СКФ, претерпевают ряд изменений как функциональных так и вязкоупругих и оптических свойств. Подобные структурные перестройки в пенах являются объектом многих исследований. Один из подходов, активно развивающихся для анализа динамики неустойчивых пен, является метод диффузионно-волновой спектроскопии. Подобный подход позволяет выделить медленные и быстрые процессы в динамических структурах. Динамические и кинетические параметры процессов эволюции рассеивающего скелета в пене зависят от вязкоупругих свойств, распределения и соотношения объемных долей компонент многофазной системы и термодинамических параметров, и являются информативными параметрами для морфофункциональной диагностики пеноподобных структур. Общий анализ динамики процессов перестройки пористых систем с использованием подхода диффузионно-волновой спектроскопии проведен в работах [1-3]. Медленные процессы эволюции газожидкостной пены и изменение времени корреляции флуктуации интенсивности рассеянного системой излучения будут подчиняться степенному закону с показателем степени меньшим 1, что соответствует модели роста пузырьков. Одновременно с оптическим подходом, актуально развитие комплексного акустического и оптического подхода. Акустические свойства самих пен также изучены не в полной мере, в связи со сложной структурой пен. На модельной системе газожидкостных пен методы ДВС были использованы для мониторинга акустической деформации пены [4].

В рамках данной работы рассмотрено влияние изменения жидкой составляющей модельной пены в процессе ее испарения при неизменных термодинамических параметрах на динамические и кинематические характеристики процессов локальных перестроек пены. А также изменение динамических и кинематических характеристик эволюции модельной газожидкостной пены при акустическом зондировании исследовано в данной работе.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ № 21-79-00051 (разработка комплексного акустического и когерентно-оптического морфофункционального метода диагностики многофазных систем для функционализации материалов в тканевой инженерии).

1. Yuvchenko S. A., Tzyipin D. V., Isaeva A.A., Isaeva E.A., Zimnyakov D.A., “Structure changes in metastable and unstable foams probed by multispeckle diffusing light spectroscopy”, Proc. SPIE., 10717l:1-7(2018).

2. Isaeva E.A., Isaeva A.A., Zimnyakov D.A., “Structure diagnostics of dispersive two-phase systems using speckle correlation technique”, Proc. SPIE., 2019, 110660Z:1-7(2019)

3. Зимняков, Д. А., Баграташвили, В. Н., Ювченко, С. А., Славнецков, И. О., Калачева, А. В., & Ушакова, О. В. “ Квази-адиабатическое расширение полилактидной пены: особенности формирования пористых матриц в области перехода между субкритическими состояниями пластифицирующего диоксида углерода”, Сверхкритические флюиды: Теория и практика, 14(1), 14-31 (2019).

4. Erpelding M., Guillermic R. M., Dollet B., Saint-Jalmes A., and Crassous J., “Investigating acoustic-induced deformations in a foam using multiple light scattering”, Phys. Rev. E, 82, 021409:1-7 (2010).

SPECKLE CORRELATION APPROACH WITH ACOUSTIC PROBING FOR
MORPHOLOGICAL ANALYSIS OF MULTI-PHASE SYSTEMS WITH SUPERCRITICAL
FLUIDIC COMPONENTS

Isaeva E.A., Isaeva A.A., Pantukov A.V., Zimnyakov D.A.

Yury Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russian Federation

27isaevaea@mail.ru

The foam-like multiphase systems have a number of changes in the functional, viscoelastic and optical properties in the process of the structural rearrangements, for example, in the synthesis of foamed polymers using SCF technologies. The structural rearrangements in foams are the object for investigation for many researchers. One of the approaches actively developed for analyzing the dynamics of unstable foams is the method of diffusion-wave spectroscopy. Such an approach makes it possible to divide out slow and fast processes in the dynamic structures. The dynamic and kinetic parameters of the processes of evolution of the scattering skeleton in the foam depend on the viscoelastic properties, distribution and ratio of the volume fractions of the components of the multiphase system, and thermodynamic parameters, and are informative parameters for the morphological and functional diagnostics of the foam-like structures. A general analysis of the dynamics of the processes of rearrangement in the porous systems using the diffusion-wave spectroscopy was carried out in articles [1–3]. The slow evolution of gas-liquid foam and the change in the correlation time of fluctuations of the intensity of the scattered by the system light will be described by a power law with an exponent less than 1, that corresponds to the bubble growth model. Simultaneously with the optical approach, the development of the complex acoustic and optical approach is actual direction. The acoustic properties of the foams are not fully investigated, due to the complex structure of the foams. DVS methods were used to monitor the acoustic deformation of the foam for the model system of gas-liquid foams [4].

In the framework of this work, the influence of a change of the liquid component of a model foam during its evaporation at constant thermodynamic parameters on the dynamic and kinematic characteristics of the processes of local rearrangements of the foam is considered. A change in the dynamic and kinematic characteristics of the evolution of a model gas-liquid foam during acoustic sounding are also investigated.

The research is supported by grant of the Russian Science Foundation No. 21-79-00051 (The development of a complex acoustic and coherent-optical analyzer of the morphological and

functional characteristics of the dispersed systems and the porous media for the monitoring of the processes of the synthesis and for the functionalization of the materials)

1. Yuvchenko S. A., Tzyipin D. V., Isaeva A.A., Isaeva E.A., Zimnyakov D.A., “Structure changes in metastable and unstable foams probed by multispeckle diffusing light spectroscopy”, Proc. SPIE., 10717I:1-7(2018).

2. Isaeva E.A., Isaeva A.A., Zimnyakov D.A., “Structure diagnostics of dispersive two-phase systems using speckle correlation technique”, Proc. SPIE., 2019, 110660Z:1-7(2019)

3. Зимняков, Д. А., Баграташвили, В. Н., Ювченко, С. А., Славнецков, И. О., Калачева, А. В., & Ушакова, О. В. “Квази-адиабатическое расширение полилактидной пены: особенности формирования пористых матриц в области перехода между суби сверхкритическими состояниями пластифицирующего диоксида углерода”, Сверхкритические флюиды: Теория и практика, 14(1), 14-31 (2019).

4. Erpelding M., Guillermic R. M., Dollet B., Saint-Jalmes A., and Crassous J., “Investigating acoustic-induced deformations in a foam using multiple light scattering”, Phys. Rev. E, 82, 021409:1-7 (2010).

СТЕПЕНЬ УНИВЕРСАЛЬНОСТИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ ТРЕТИЧНОЙ НЕФТЕДОБЫЧИ

Гумеров Ф.М., Зарипов З.И.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
gum@kstu.ru

Представлены результаты сравнительного анализа показателей ключевых факторов механизма увеличения нефтеотдачи пластов с использованием газов в сверхкритическом флюидном состоянии, применительно к диоксиду углерода и пропану (пропан/бутановым смесям). Вышеотмеченные факторы, как предмет рассмотрения, включают: растворяющую способность сжатых газов по отношению к нефти и ее компонентам; фазовое поведение бинарных систем, включающих обозначенные вытесняющие агенты и углеводороды нефти; критические параметры бинарных систем I–II типов фазового поведения; сжимаемость диоксида углерода и пропана в условиях осуществления процесса вытеснения нефти в рамках третичной нефтедобычи; вязкость сред, участвующих в обсуждаемом процессе и наконец, набухание нефти в результате ее насыщения газом. Приведены результаты экспериментальной реализации процесса экстракционного извлечения нефти, реализованного в сверхкритических флюидных условиях с использованием в качестве экстрагента диоксида углерода в одном случае и пропана в другом. Установлено, что пропан и пропан/бутановые смеси в сопоставлении с CO₂ имеют трех и более кратное превосходство в растворяющей способности по отношению к компонентам нефти в условиях процесса вытеснения; чаще формируют с компонентами нефти предпочтительные для процесса ее извлечения системы с I-II типом фазового поведения; мощность компрессора, затрачиваемая на сжатие диоксида углерода и метана, почти в три и более раза, соответственно, превосходит ту, что необходима при сжатии пропана и, наконец, пропан в условиях вытеснения нефти обладает существенно меньшей вязкостью, что в совокупности указывает на предпочтительность пропана и пропан/бутановых смесей в процессе вытеснения нефти в рамках процесса третичной нефтедобычи.

Результаты СКФ экстракционного извлечения нефти с использованием диоксида углерода и пропана в качестве экстрагента приведены на рис. 1.

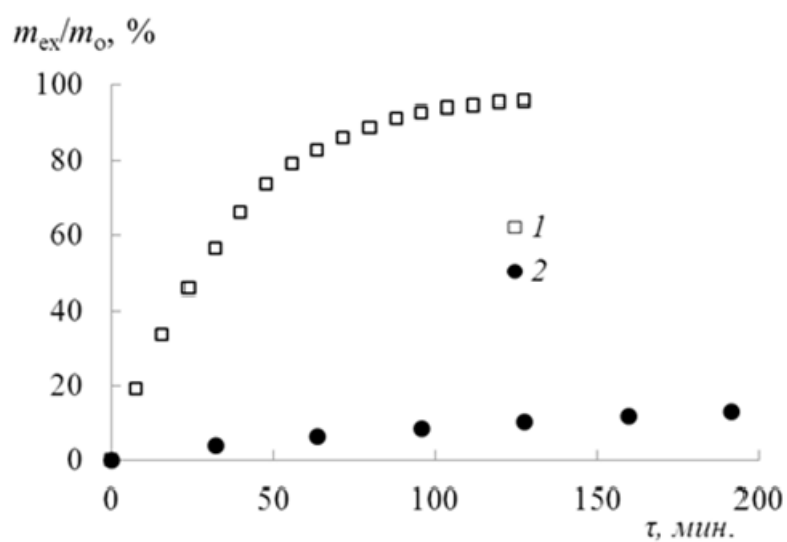


Рис. 1. Кинетика выхода экстракта, отнесенного к массе загруженной нефти в рамках СКФ экстракционного процесса, осуществленного с использованием в качестве экстрагента: 1 – C₃H₈ (T=408 K, P=8.5 МПа); 2 – CO₂ (T=408 K, P=15.0 МПа); P/Pc =2.0; расход экстрагента 15 г/мин

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках гранта РФФИ (проект № 22-19-00117).

THE DEGREE OF VERSATILITY OF SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE IN THE
PROCESS OF TERTIARY OIL PRODUCTIONGumerov F.M., Zaripov Z.I.*Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Kazan National Research
Technological University"*gum@kstu.ru

The results of a comparative analysis of indicators of the key factors of the enhanced oil recovery mechanism using gases in the supercritical fluid state, as applied to carbon dioxide and propane (propane/butane mixtures), are presented. The above factors, as a matter of consideration, include: the dissolving power of compressed gases in relation to oil and its components; phase behavior of binary systems, including designated displacing agents and oil hydrocarbons; critical parameters of binary systems of I–II types of phase behavior; compressibility of carbon dioxide and propane under conditions of oil displacement process in tertiary oil production; the viscosity of the media involved in the process under discussion and, finally, the swelling of oil as a result of its saturation with gas. The results of the experimental implementation of the process of oil extraction under supercritical fluid conditions using carbon dioxide as an extractant in one case and propane in the other are presented. It has been established that propane and propane/butane mixtures, in comparison with CO₂, have a threefold or more superiority in dissolving ability with respect to oil components under the conditions of the displacement process; more often they form with oil components preferred systems for the process of its extraction with I-II type of phase behavior; the compressor power spent on compressing carbon dioxide and methane is almost three times or more, respectively, greater than that required for compressing propane and, finally, propane under conditions of oil displacement has a significantly lower viscosity, which together indicates the preference for propane and propane/butane mixtures in the process of oil displacement within the process of tertiary oil production.

The results of the SCF of oil extraction using carbon dioxide and propane as an extractant are shown in fig. 1.

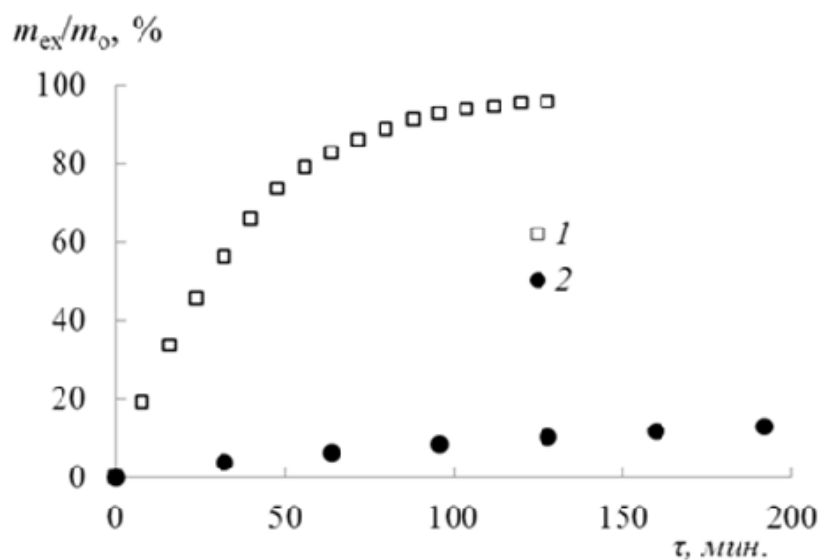


Fig. 1. Kinetics of the extract yield, related to the mass of loaded oil within the framework of the SCF extraction process, carried out using as an extractant: 1 - C₃H₈ (T=408 K, P=8.5 MPa); 2 – CO₂ (T=408 K, P=15.0 MPa); P/P_c=2.0; extractant consumption 15 g/min

Acknowledgments: This work was supported financially by the Russian Science Foundation (project no. 22-19-00117).

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО
ФЛЮИДА

Р.Р. Антипов, Т.Р. Билалов, И.С. Баранов

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им.

А.Н.Туполева-КАИ»

gomezradrigo@gmail.com

В последние годы было проведено несколько исследований плазмы электрического разряда в сверхкритическом диоксиде углерода (CO₂) [1,2,3,4]. Особенностью сверхкритических жидкостей является сильное колебание плотности исходного вещества в районе критической точки. Такие изменения плотности могут приводить к серьезным изменениям теплопроводности, поэтому плазма электрического разряда, образующаяся в сверхкритической жидкости, обладает уникальными свойствами, отличными от свойств обычной плазмы, образующейся в газовой фазе [1].

Разработка методов создания электрического разряда в среде сверхкритического флюида расширит область применения плазмы. С другой стороны, теоретические и экспериментальные исследования кинетики подобных процессов дадут определенный вклад в физику неравновесных систем.

В нашей работе планируется решение проблемы получения стабильного электрического разряда между металлическим электродом, являющимся анодом, погруженным в раствор электролита, являющимся одновременно катодом, и находящийся в сверхкритическом флюидном состоянии в замкнутом объеме с нулевой скоростью движения (статический режим). В качестве электролита планируется использовать сверхкритический диоксид углерода с растворенной в нем органической токопроводящей добавкой в количестве (0,5-50) % от массы газа.

Научные исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках исполнения обязательств по Соглашению № 075-03-2023-032 от 16.01.2023 г. (номер темы fzs-2023-0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент RU 2 749 438 С1 Российская Федерация, МПК H01J 13/00(2006.01), B01J 19/08(2006.01), B01J 3/00(2006.01), H01J 37/02(2006.01). Способ получения электрического разряда в среде сверхкритического флюида: N 2020143483: заявл. 28.12.2020 : опубликовано 10.06.2021 / Гильмутдинов А. Х., Билалов Т. Р.

2. T. Kiyan, A. Uemura, K. Tanaka, C. H. Zhang, T. Namihira, T. Sakugawa, S. Katsuki, H. Akiyama, B. C. Roy, M. Sasaki and M. Goto PULSED DISCHARGE PLASMAS IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

3. G. Belk DESIGN AND TESTING OF A SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE PLASMA REACTOR, 2020

4. Kiyan, Tsuyoshi, et al. "Pulsed Discharge Plasmas in Supercritical Carbon Dioxide." 2005 IEEE Pulsed Power Conference. IEEE, 2005.

OBTAINING AN ELECTRIC DISCHARGE IN A SUPERCRITICAL FLUID MEDIUM

R.R. Antipov, T.R. Bilalov, I.S. Baranov

Kazan National Research Technical University named after A.N.Tupolev-KAI

gomezradrigo@gmail.com

In recent years, several studies of electric discharge plasma in supercritical carbon dioxide (CO₂) have been carried out [1,2,3,4]. A feature of supercritical liquids is a strong fluctuation of the density of the initial substance in the region of the critical point. Such changes in density can lead to serious changes in thermal conductivity, therefore, the plasma of an electric discharge formed in a supercritical liquid has unique properties different from those of a conventional plasma formed in the gas phase [1].

The development of methods for creating an electric discharge in a supercritical fluid environment will expand the scope of plasma applications. On the other hand, theoretical and experimental studies of the kinetics of such processes will make a certain contribution to the physics of nonequilibrium systems.

In our work, it is planned to solve the problem of obtaining a stable electric discharge between a metal electrode, which is an anode immersed in an electrolyte solution, which is simultaneously a cathode, and located in a supercritical fluid state in a closed volume with zero velocity (static mode). As an electrolyte, it is planned to use supercritical carbon dioxide with an organic conductive additive dissolved in it in an amount of (0.5-50)% of the mass of the gas.

Scientific research was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation as part of the fulfillment of obligations under Agreement No. 075-03-2023-032 dated 16.01.2023 (topic number fzs-2023-0004).

LIST OF LITERATURE

1. Patent RU 2,749,438 C1 Russian Federation, IPC H01J 13/00(2006.01), B01J 19/08(2006.01), B01J 3/00(2006.01), H01J 37/02(2006.01). Method for obtaining an electric discharge in a supercritical fluid medium: H 2020143483: application 28.12.2020 : published 10.06.2021 / Gilmutdinov A. Kh., T Bilalov. R.
2. T. Kiyan, A. Uemura, K. Tanaka, K. H. Zhang, T. Namihira, T. Sakugawa, S. Katsuki, H. Akiyama, B. K. Roy, M. Sasaki and M. Goto PULSED DISCHARGE PLASMA IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE
3. G. Belk DESIGN AND TESTING OF A SUPERCRITICAL PLASMA REACTOR ON CARBON DIOXIDE, 2020
4. Kiyan, Tsuyoshi et al. "Pulsed discharge plasma in supercritical carbon dioxide". IEEE Conference on Pulse Energy 2005. IEEE, 2005.

РАСТВОРИМОСТЬ АНТИБИОТИКОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

¹Якушина Е.О., ^{1,2}Билалов Т.Р.

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

²ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н.Туполева-КАИ»

yakush1na.elizaveta@mail.ru

Производство фармацевтических субстанций, вспомогательных веществ или лекарственных препаратов, в частности антибиотиков, сопровождается использованием или образованием органических растворителей, полное удаление которых после завершения технологического процесса не всегда возможно. Остаточные органические растворители должны быть идентифицированы и определены количественно в соответствии с ОФС.1.1.0008.15 Государственной фармакопеи Российской Федерации. Перспективным направлением является создание технологических процессов на основе сверхкритических флюидов (СКФ), позволяющих избежать образования и/или использования вредных органических растворителей. Эти технологии позволяют в ряде случаев упростить количество технологических стадий, тем самым, упрощая получение конечного продукта технологического процесса.

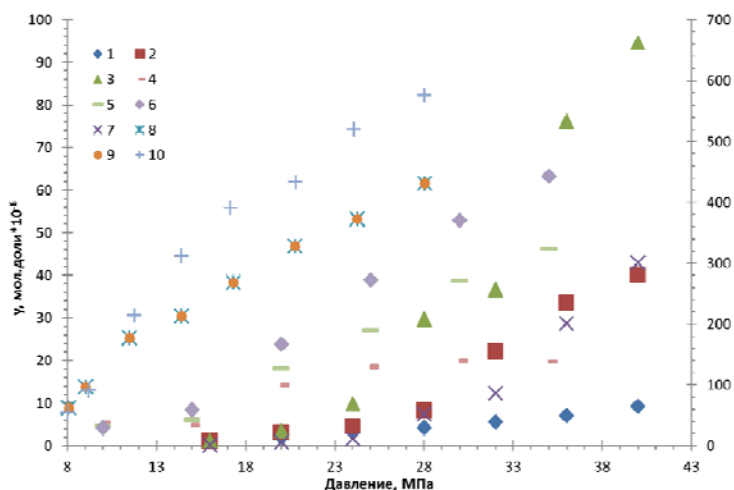


Рисунок 1 – Литературные данные по растворимости амоксициллина, пенициллина V и пенициллина G в сверхкритическом диоксиде углерода, [1-3]. На основной оси:

1 – амоксициллин, 308 К; 2 – амоксициллин, 318 К; 3 – амоксициллин, 328 К;

4 – пенициллин G, 313 К; 5 – пенициллин G, 323 К; 6 – пенициллин G, 333 К;

на вспомогательной оси: 7 – амоксициллин, 338 К; 8 – пенициллин V, 314 К;

9 – пенициллин V, 324 К; 10 – пенициллин V, 334 К.

Наиболее используемым СК флюидом является диоксид углерода, имеющий относительно низкие критические параметры. Диоксид углерода нетоксичен и является неполярным растворителем. Имеющиеся в литературе данные по растворимости различных антибиотиков, например, амоксициллина [1], V-пенициллина и G-пенициллина [2, 3] в СК диоксиде углерода, представленные на рисунке 1, свидетельствует о высокой перспективности его применения в качестве нетоксичного растворителя для антибиотиков в задаче их разделения и очистки. В связи с этим, в дальнейшем планируется изучение растворимости антибиотиков группы фторхинолонов, активно применяемых в медицине, в широком интервале температур и давлений сверхкритического диоксида углерода, а также анализ чистоты получаемых экстрактов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-73-10029, <https://rscf.ru/project/19-73-10029/>.

Литература:

- [1] Ahmadi Sabegh, M., Rajaei, H., Zeinolabedini Hezave, A., & Esmaeilzadeh, F. (2012). Amoxicillin Solubility and Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(10), 2750–2755;
- [2] Ko, M., Shah, V., Bienkowski, P. R., & Cochran, H. D. (1991). Solubility of the antibiotic penicillin V in supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, 4(1), 32–39;
- [3] Gordillo, M. ., Blanco, M. ., Molero, A., & Martinez de la Ossa, E. (1999). Solubility of the antibiotic Penicillin G in supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 15(3), 183–190.

SOLUBILITY OF ANTIBIOTICS IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

¹Yakushina E.O., ^{1,2}Bilalov T.R.

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

²«Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev – KAI», Kazan, Russia

yakushina.elizaveta@mail.ru

The production of pharmaceutical substances, excipients or medicinal preparation in particular antibiotics, is accompanied by the use or formation of organic solvents, the complete removal of which after the completion of the technological process is not always possible. Residual organic solvents must be identified and quantified in accordance with GMP.1.1.0008.15 of the State Pharmacopoeia of the Russian Federation.

A promising direction is the creation of technological processes based on supercritical fluids (SCF), which make it possible to avoid the formation and/or use of harmful organic solvents. These technologies make it possible in some cases to simplify the number of technological stages, thereby simplifying the production of the final product of the technological process.

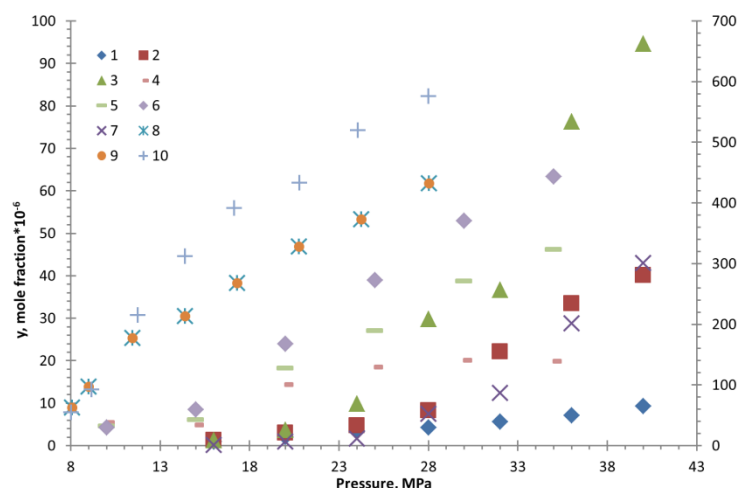


Figure 1 - Literature data on the solubility of amoxicillin, penicillin V and penicillin G in supercritical carbon dioxide, [1-3]. On the main axis:

1 – amoxicillin, 308 K; 2 – amoxicillin, 318 K; 3 – amoxicillin, 328 K;

4 – penicillin G, 313 K; 5 – penicillin G, 323 K; 6 – penicillin G, 333 K;

on the secondary axis: 7 – amoxicillin, 338 K; 8 – penicillin V, 314 K;

9 – penicillin V, 324 K; 10 – penicillin V, 334 K.

The most used supercritical fluid is carbon dioxide, which has relatively low critical parameters. Carbon dioxide is non-toxic and is a non-polar solvent. The data available in the literature on the solubility of various antibiotics, for example, amoxicillin [1], penicillin V and penicillin G [2, 3] in supercritical carbon dioxide presented in Figure 1 indicates a high promise of its use as a non-toxic solvent for antibiotics in the task of their separation and purification. In this regard, it is planned to study the solubility of antibiotics of the fluoroquinolones group, which are actively used in medicine, in a wide range of temperatures and pressures of supercritical carbon dioxide, as well as to analyze the purity of the extracts obtained in the future.

The research was supported by the Russian Science Foundation grant No. 19-73-10029, <https://rscf.ru/project/19-73-10029/>.

Literature:

[1] Ahmadi Sabegh, M., Rajaei, H., Zeinolabedini Hezave, A., & Esmaeilzadeh, F. (2012).

Amoxicillin Solubility and Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(10), 2750–2755;

[2] Ko, M., Shah, V., Bienkowski, P. R., & Cochran, H. D. (1991). Solubility of the antibiotic penicillin V in supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, 4(1), 32–39;

[3] Gordillo, M. ., Blanco, M. ., Molero, A., & Martinez de la Ossa, E. (1999). Solubility of the antibiotic Penicillin G in supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 15(3), 183–190.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАМЕНЫ РАСТВОРИТЕЛЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В
СРЕДЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ПРИМЕНЕНИЕМ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

И.А. Гордионок, Е.Н. Сулова, А.Е. Лебедев

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

E-mail: irina.gordionok@yandex.ru

Исследовано процесса замены растворителя под давлением через гомогенную область фазовой диаграммы трехкомпонентной системы «изопропанол – вода – диоксид углерода». Предварительно было проведено математическое моделирование фазового равновесия двух- и трехкомпонентных систем, состоящих из воды, изопропанола и диоксида углерода.

Аэрогели – это высокопористые материалы с низкой плотностью и высокой площадью удельной поверхности. Благодаря своим свойствам аэрогели широко применяются в медицине, фармацевтике, биотехнологии и аэрокосмической промышленности [1].

При получении органических аэрогелей выделяют несколько этапов: гелеобразование, замена растворителя и сверхкритическая сушка. В данной работе рассматривается получение аэрогелей на основе полисахарида альгината натрия. Для получения гелей водный раствор альгината натрия помещают в раствор хлорида кальция, который является сшивающим агентом. В результате ионы кальция замещают ионы натрия в растворе полисахарида и происходит сшивка с образованием частиц гелей.

Перед проведением сверхкритической сушки (СКС) проводят замену растворителя. При получении гелей в качестве растворителя используется вода, которая не подходит для проведения СКС, так как она ограниченно смешивается с диоксидом углерода при внешних параметрах близких к его критической области. Поэтому проводят этап замены растворителя в гелях на более подходящий, например, на изопропанол (ИПС). Замену растворителя обычно проводят ступенчато, а именно, с повышением концентрации растворителя: 10-30-50-70-90-100-100 масс%.

При пошаговой замене растворителя, которую проводят вручную, процесс занимает много времени – один шаг замены растворителя проводят в течении трёх часов. В итоге замена растворителя в обычных условиях занимает около 24 часов. В данной работе исследовался процесс замены растворителя под давлением. Преимуществом данного метода является сокращение времени, которое затрачивается на процесс, за счет

интенсификации массообменных процессов в используемом аппарате, и минимизация затрат компонентов.

При замене растворителя под давлением образуются двухкомпонентные («вода – CO_2 », «ИПС – CO_2 ») и трёхкомпонентные системы («ИПС – вода – CO_2 »). При проведении процесса важно знать, какое фазовое равновесие образуется в системах. Для расчёт фазового равновесия были использованы уравнения состояния Пенга-Робинсона [2] с правилами смешения Ван-дер-Ваальса [3]. Примеры полученных диаграмм для многокомпонентных систем представлены на рисунке 1.

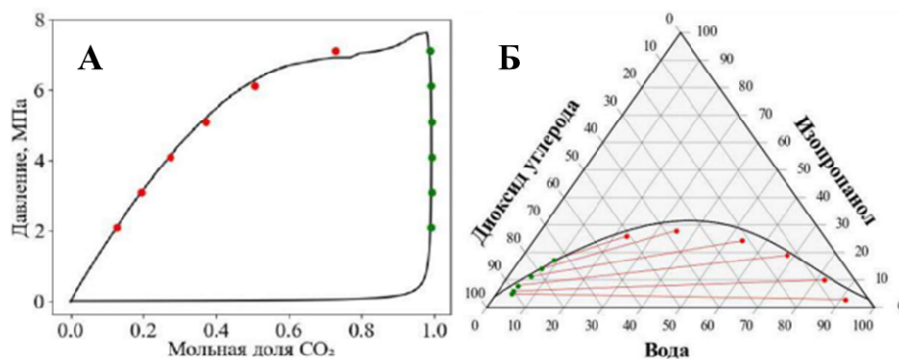


Рисунок 1. Экспериментальные и расчетные фазовые диаграммы систем:

А – «ИПС – CO_2 » при 313 К и 0.72-7.58 МПа, Б – «ИПС – вода – CO_2 » при 313 К и 8 МПа

Для проведения замены растворителя под давлением частицы геля помещали в аппарат высокого давления и нагревали аппарат до температуры 313 К. Затем подавали CO_2 до требуемого давления и ИПС. Далее происходило удаление части смеси «вода – ИПС» из аппарата для освобождения места, требуемого для следующего шага замены растворителя. Процесс повторялся до тех пор, пока в аппарате и в частицах геля не оставалось воды. Пример рабочей линии процесса представлен на рисунке 2. По завершении замены растворителя проводилась СКС в том же аппарате при температуре 313 К, давлении 120 МПа и расходе CO_2 500 г/ч.

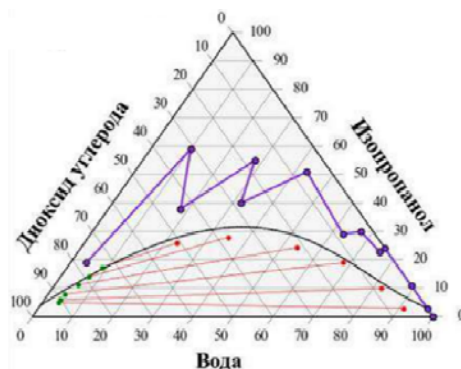


Рисунок 2. Рабочая линия процесса замены растворителя в трёхкомпонентной системе «ИПС – вода – диоксид углерода»

Предложен новый высокоэффективный способ получения органических аэрогелей. Она реализуется путем объединения двух основных стадий процесса: замены растворителя в гелях и их СКС в одном аппарате. Внедрение данной технологии позволит получать материалы в одном аппарате, значительно снизить капитальные затраты на организацию промышленного производства аэрогелей за счет проведения нескольких стадий процесса в одном аппарате.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00154.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Accelerated temperature cycling induced strain and failure behaviour for BGA assemblies of third generation high Ag content Pb-free solder alloys / E. Dalton, G. Ren, J. Punch, M. N. Collins // *Materials & Design*. – 2018. – Vol. 154. – P. 184-191.
2. Application of the group contribution volume translated Peng–Robinson equation of state to new commercial refrigerant mixtures / I. H. Bell, J. Welliquet, M. E. Mondejar [et al.] // *International Journal of Refrigeration*. – 2019. – Vol. 103. – P. 316-328.
3. Aerogels based on corn starch as carriers for pinhão coat extract (*Araucaria angustifolia*) rich in phenolic compounds for active packaging / L. M. Fonseca, F. T. da Silva, G. P. Bruni [и др.] // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2021. – Т. 169. – С. 362-370.

АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ NiO — ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ

Страумал Е.А., Гожикова И.О.

*Институт физиологически активных веществ Федерального исследовательского центра
проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432, Москва, Северный пр., 1,
Черноголовка, Россия
lenochka.chg@gmail.com*

Данная работа посвящена исследованию влияния растворителей, применяемых как для золь–гель-процесса, так и для сверхкритической сушки (СКС), на свойства аэрогелей NiO. Аэрогели синтезировали с использованием метанола и 2-метоксиэтанола (MeCel) в качестве растворителей золя. СКС была выполнена с использованием изопропанола, метанола и трет-бутилметилового эфира в качестве сверхкритических жидкостей. Полученные образцы охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота (Табл. 1), рентгенофазового анализа (Рис.1), масс-спектрального анализа, а также методами STEM и ТЕМ. Установлено, что удельная поверхность, фазовый и химический состав сильно зависят от условий синтеза. Показано, что значение удельной площади поверхности зависит как от растворителя золя, так и от растворителя СКС.

Таблица 1. Площадь удельной поверхности (m^2/gr) для образцов NiO аэрогеля в различных растворителях для СКС.

	Изопропанол	МТБЭ	MeOH
MeOH золь	336	405	139
MeCel золь	650	430	178

Исследование методом РФА показало, что образцы, полученные с использованием MeOH для приготовления золя, состояли из $Ni_3(OH)_4(OCH_3)_2$, но также могут содержать $Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O$. Образцы, полученные с использованием MeCel для приготовления золя, состояли из $Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O$ и металлического никеля.

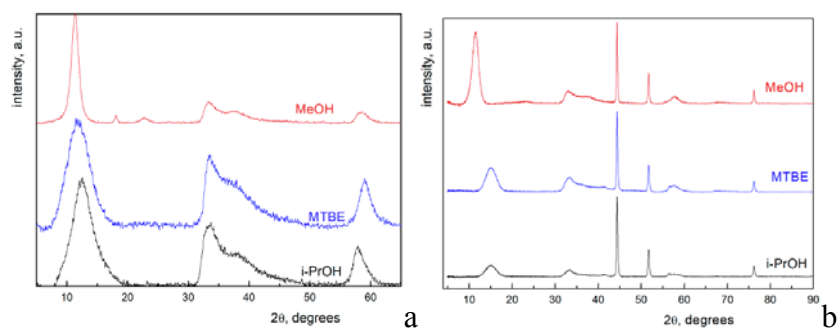


Рисунок 1. Рентгенограммы аэрогелей, полученных СКС в *i*-PrOH, MTBE и MeOH, приготовленных с использованием (а) и MeCel (б) в качестве растворителей золя.

Предложен механизм восстановления катионов Ni^{2+} . На этапе приготовления золя образовался хелат Ni^{2+} -MeCel. Этот хелат разлагается на стадии СКС с выделением MeCel, который, в свою очередь, отщепляет метанол, что приводит к образованию альдегида, который отвечает за восстановление никеля (Рис. 2). Предложенный механизм был подтвержден экспериментально.

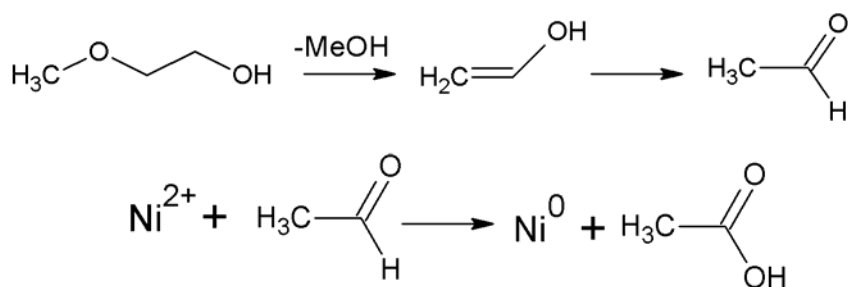


Рисунок 2. Схема восстановления Ni^{2+} до Ni^0

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-73-00267.

NIO-BASED AEROGELS—UNEXPECTED FORMATION OF METALLIC NICKEL
 NANOPARTICLES DURING SUPERCRITICAL DRYING PROCESS

Straumal E.A., Gozhikova I.O.

*Institute of Physiologically Active Compounds at Federal Research Center of Problems of
 Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, 1 Severnij Pr.,
 Chernogolovka, 142432 Moscow, Russia
 lenochka.chg@gmail.com*

The aim of the study is to investigate the influence of the solvents applied both in sol–gel process and for supercritical drying (SCD) on NiO aerogels' properties. NiO aerogels were synthesized using methanol and 2-methoxy-ethanol (MeGl) as sol solvents. SCD was performed using isopropanol, methanol and tert-butyl-methyl ether as supercritical fluids. The obtained samples were characterized using low-temperature nitrogen adsorption (Tab.1), X-ray diffraction analysis (Fig.1), mass-spectra analysis and STEM and TEM methods. It was found that specific surface area and the phase and chemical composition strongly depend on the synthesis conditions.

The values of the specific surface area (depending on both the sol solvent and the SCD solvent) are presented in the Table 1.

Table 1. The SSA values (m²/g) of NiO aerogel samples.

	i-PrOH	MTBE	MeOH
MeOH sol	336	405	139
MeGl sol	650	430	178

The XRD study revealed that samples obtained from MeOH sol consisted of Ni₃(OH)₄(OCH₃)₂ but can also contain Ni(OH)₂ x 2H₂O. Samples obtained from MeGl sol consisted of Ni(OH)₂ x 2H₂O and metallic nickel.

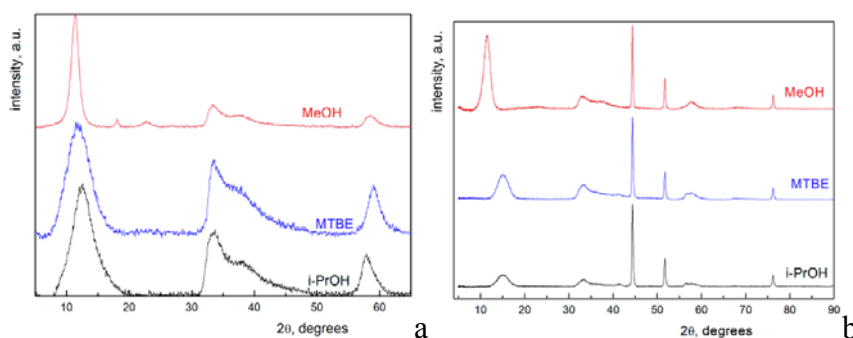


Figure 1. X-ray diffraction patterns of i-PrOH, MTBE and MeOH NiO aerogels prepared from MeOH sol (a) and MeGl sol (b).

We revealed that Ni^{2+} cations were reduced into Ni^0 when 2-methoxy-ethanol was applied as a sol solvent. The mechanism of the Ni^{2+} cations reduction is proposed. We consider that at the stage of sol preparation, the Ni^{2+} -MeGI chelate was formed. This chelate decomposes at the SCD stage with the release of MeGI, which, in turn, eliminates methanol and leads to the formation of aldehyde. The latter is responsible for the nickel reduction (Fig. 2). The proposed mechanism was confirmed experimentally.

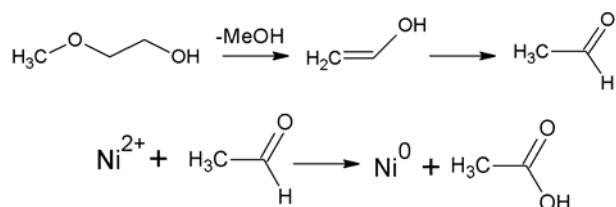


Figure 2. Scheme of aldehyde formation from MeGI and Ni^{2+} reduction in the presence of aldehyde.

This work was financially supported by the Russian Science Foundation (project No. 21-73-00267; <https://rscf.ru/project/21-73-00267>)

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ ПРОЦЕССА
СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ АЭРОГЕЛЕЙ В АППАРАТАХ РАЗЛИЧНОГО
МАСШТАБА

Э.В. Голубев, Е.Н. Сулова, А.Е. Лебедев

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

eldgol01@gmail.com

Компьютерное моделирование гидродинамики процесса сверхкритической сушки в аппаратах различного объема проводилось с помощью программного пакета Ansys Fluent. Математическая модель процесса основана на механике сплошных сред. Расчёты проводились с целью подтверждения возможности использования предложенной модели для описания процесса сверхкритической сушки в аппаратах промышленного масштаба, а также для предсказания времени ее проведения.

Процесс сверхкритической сушки тесно связан с термином «аэрогель». Аэрогель – это мезопористый материал, обладающий уникальными свойствами [1], благодаря которым он имеет широкий диапазон применений: от использования в качестве теплоизоляции до биосенсоров [2]. Отличительной особенностью процесса получения аэрогелей является сверхкритическая сушка. Условно, этот процесс можно разделить на 4 основных этапа: набор давления, сброс растворителя из свободного объема аппарата, диффузионное замещение растворителя внутри пористого тела и сброс давления. Компьютерное моделирование необходимо для определения преобладающего характера процесса сверхкритической сушки, его оптимизации и масштабирования. Оптимизация включает в себя определение оптимального расхода сверхкритического флюида, который влияет на время проведения сушки. Масштабирование необходимо для более плавного перехода от лабораторных установок к промышленным.

Моделирование проводилось для аппаратов объемом 2 и 70 л. Построение геометрии проводилось с помощью программы Design Modeler. Далее следовало построение расчетной сетки и указание настроек расчёта. Геометрия аппаратов с образцами аэрогелей представлены на рисунке 1. В аппарате объемом 2 л образцы имеют форму пластин, а в аппарате объемом 70 л – образцы свернуты в рулон.

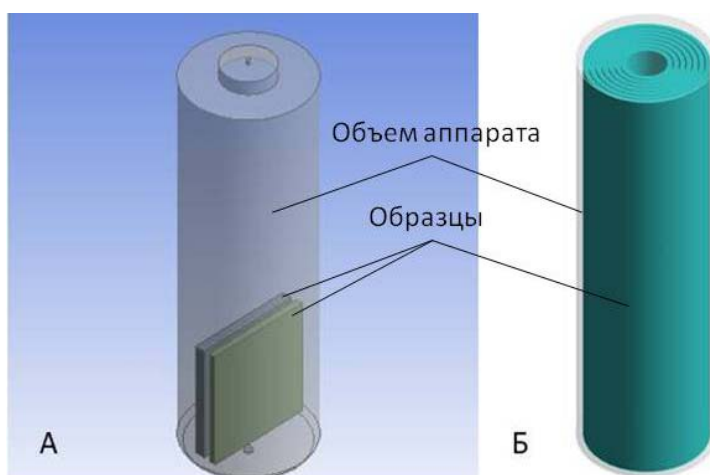


Рисунок 1 – Геометрия аппаратов с образцами аэрогелей:

А – аппарат объемом 2 л; Б – аппарат объемом 70 л

В аппарате объемом 70 л присутствует рассекающий лист, который представляет собой перфорированный лист из нержавеющей стали с отверстиями, расположенными по радиусу. Включение геометрии рассекающего листа значительно увеличивает плотность расчетной сетки, а, следовательно, и вычислительную сложность задачи. В связи с этим был проведен отдельный расчет гидродинамики рассекающего листа с целью получения профиля распределения скоростей сверхкритического флюида. Полученный профиль был использован в качестве граничного условия на вход в аппарат с помощью функции (UDF), которая позволяет пользователю задавать настройки, изначально не встроенные в программу. Таким образом, построение самого рассекающего листа не требовалось. За счет упрощения геометрии были значительно снижены вычислительные затраты.

В результате моделирования гидродинамики процесса сверхкритической сушки была доказана возможность применения представленного подхода для описания процесса в аппаратах различного объема. Помимо этого, была получена кривая кинетики процесса сверхкритической сушки, по которой можно судить о преимущественно диффузионном характере процесса.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00154.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aerogels handbook: Advances in sol-gel derived materials and technologies / eds. M.A. Aegerter, N. Leventis, M.A. Koebel. – New York: Springer, 2011. – 932 p.
2. Carbon-based aerogels for biomedical sensing: Advances toward designing the ideal sensor / M. Mahmoudpour [et al.] // Advances in Colloid and Interface Science. – 2021. – Vol. 298. – Carbon-based aerogels for biomedical sensing. – P. 102550.

COMPUTER SIMULATION OF SUPERCRITICAL DRYING HYDRODYNAMICS OF
AEROGELS IN APPARATUSES OF VARIOUS SCALES

E.V. Golubev, E.N. Suslova, A.E. Lebedev

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow;

eldgol01@gmail.com

Computer simulation of the supercritical drying process hydrodynamics in apparatuses of various volumes was carried out using the Ansys Fluent software package. The mathematical model of the process is based on continuum mechanics. The calculations were carried out in order to confirm the possibility of using the proposed model to describe the process of supercritical drying in industrial-scale apparatus, as well as to predict the time of its implementation.

The process of supercritical drying is closely related to the term "aerogel". Aerogel is a mesoporous material with unique properties [1], due to which it has a wide range of applications: from use as thermal insulation to biosensors [2]. A distinctive feature of the aerogel production process is supercritical drying. Conventionally, this process can be divided into 4 main stages: pressure set, solvent discharge from the free volume of the apparatus, diffusion replacement of the solvent inside the porous body and pressure relief. Computer modeling is necessary to determine the predominant nature of the supercritical drying process, its optimization and scaling. Optimization involves determining the optimal flow of supercritical fluid, which affects the drying time. Scaling is necessary for a smoother transition from laboratory to industrial installations. The simulation was carried out for devices with a volume of 2 and 70 liters. The geometry was constructed using the Design Modeler program. Then the construction of the calculation grid and the indication of the calculation settings followed. The geometry of the devices with samples of aerogels are shown in Figure 1. In a 2-liter apparatus, the samples are shaped like plates, and in a 70-liter apparatus, the samples are rolled up.

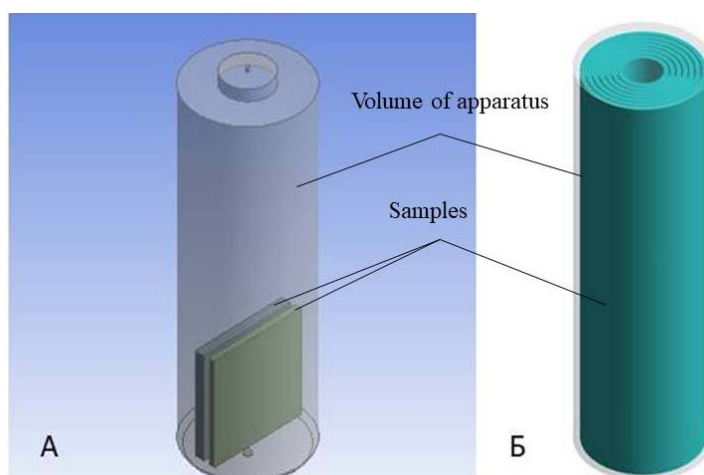


Figure 1 – Geometry of apparatuses with aerogel samples: A – apparatus with a volume of 2 liters; B – apparatus with a volume of 70 liters

The 70-liter apparatus has a divider, which is a perforated stainless steel sheet with holes located along the radius. The inclusion of the divider geometry significantly increases the density of the computational grid, and, consequently, the computational complexity of the problem. In this regard, a separate calculation of the hydrodynamics of the divider was carried out in order to obtain the velocity distribution profile of the supercritical fluid. The resulting profile was used as a boundary condition for entering the device using a user-defined function (UDF) that allows the user to set settings that were not originally built into the program. Thus, the construction of the divider itself was not required. Due to the simplification of geometry, computational costs were significantly reduced.

As a result of modeling the supercritical drying process hydrodynamics, the possibility of applying the presented approach to describe the process in apparatuses of various volumes was proved. In addition, a curve of the kinetics of the supercritical drying process was obtained, which can be used to judge the predominantly diffusive nature of the process. The research was carried out at the expense of the grant of the Russian Science Foundation No. 22-79-00154.

REFERENCES

1. Aerogels handbook: Advances in sol-gel derived materials and technologies / eds. M.A. Aegerter, N. Leventis, M.A. Koebel. – New York: Springer, 2011. – 932 p.
2. Carbon-based aerogels for biomedical sensing: Advances toward designing the ideal sensor / M. Mahmoudpour [et al.] // Advances in Colloid and Interface Science. – 2021. – Vol. 298. – Carbon-based aerogels for biomedical sensing. – P. 102550.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СКФ: АНАЛИЗ И ДИАГНОСТИКА;
МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Османова Б.К., Базаев Э.А., Базаев А.Р., Джаппаров Т.А.-Г.

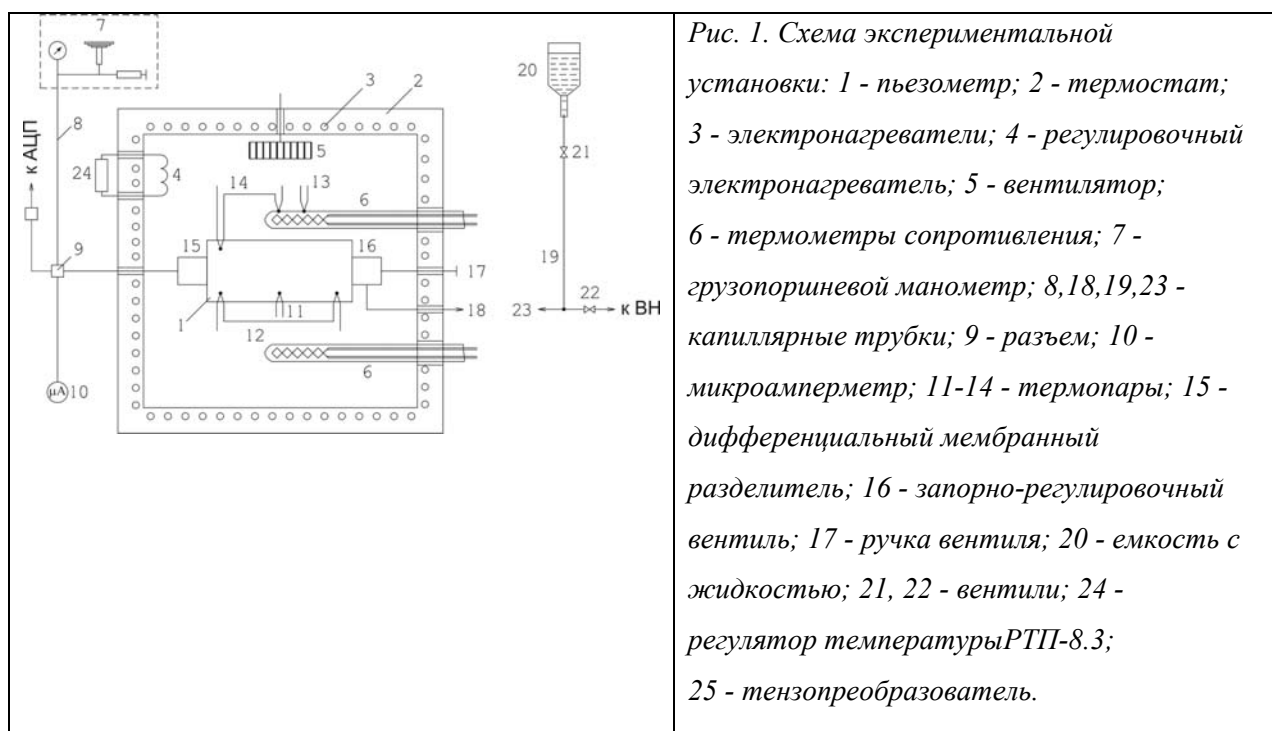
ФГБУН «Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН»

367030, г. Махачкала, пр.И. Шамиля, 39-А,

E-mail: badji@mail.ru

Исследование фазового поведения и критических свойств (p, T, x - и p, v, T, x - зависимости) в эксперименте затруднено из-за того, что вблизи точек фазовых превращений и критического состояния (ФП и КС) система чрезвычайно чувствительна к внешним воздействиям: гравитация, электромагнитные поля, температурная и концентрационная неоднородность. Некоторые из этих негативных факторов удаётся свести к минимуму при конструировании рабочей камеры экспериментальной установки (рис.1) и использовании оптимальных для конкретного класса веществ известных методов исследования.

Для уменьшения влияния гравитации, вызывающей неоднородность плотности вещества по высоте, пьезометр цилиндрической формы с внутренним диаметром 2 см и объемом 32.2 см³ установлен горизонтально в центре воздушного термостата 2 (рис.1). В отличие от аналогов в данной конструкции пьезометра отсутствуют балластные объемы. Благодаря этому все узлы конструкции пьезометра и все количество исследуемого вещества находятся при одинаковой температуре – температуре опыта.



В предварительно вакуумированный пьезометр подаются разные количества исследуемого вещества (смеси) m_1, m_2, \dots, m_n (20-25 заполнений), необходимые для реализации различных агрегатных состояний, включая окологкритическое ($\approx m_k$). Задается минимальная температура опыта 293.15-303.15 К. В эксперименте визуально контролируется на экране монитора характер изменения температуры опыта и давления и их стабильность, устанавливающаяся, как правило, через 4-5 часов. После достижения термодинамического равновесия в системе ($T=\text{const}$, $p=\text{const}$) измеряют давление с помощью грузопоршневых манометров МП-60 и МП-600 класса точности 0,01 и 0,02 соответственно. Задается следующая температура опыта с шагом: 5-10 К (в однофазной и двухфазной области), 0.5-1 К (в области ФП и окологкритической области) и 0.1-0.5 К (в окрестности предполагаемой критической точки (КТ)). После завершения измерений содержимое в пьезометре вещество выпускают в вакуумированный пробоотборник из титанового сплава, охлаждаемый жидким азотом. Точное количество исследованного вещества определяют взвешиванием на аналитических весах пробоотборника с отобранной смесью при нормальных условиях. Плотность раствора определяется по его количеству m в объеме пьезометра $V_{T,p}$. Погрешность определения объема пьезометра составляет 0.06%. Погрешность определения плотности составляет 0.15%.

Таким образом получают p, v, T -зависимость исследуемого вещества или смеси. По точкам изгибов (при $\rho > \rho_k$) изохор фазовой диаграммы в p, T - координатах определяют параметры превращения системы из двухфазного состояния в однофазное жидкое, а по точкам изломов (при $\rho < \rho_k$) - параметры превращения системы в пар. Из полученных p, T, x - и p, v, T, x - зависимостей системы выделяют параметры точек ФП p_s, v_s, T_s и строят p_s, v_s и v_s, T_s -диаграммы. По p_s, v_s и v_s, T_s - диаграммам графо-аналитическим методом с учетом скейлингового поведения определяются параметры КС системы [1-3]. По экспериментальным p, v, T, x -данным рассчитывается величина фактора сжимаемости $Z=pv/RT$ вещества в различных агрегатных состояниях, в том числе в точках ФП и КС.

Литература:

1. LeveltSengers J.M.H. Solubility Near the Solvent's Critical Point // J. Supercritical Fluids. 1991. V.4. P.215-222.
2. Chang R.F., Morrison G., LeveltSengers J.M.H. The Critical Dilemma of Dilute Mixtures // J. Phys. Chem. 1986. V.88. P.3389–3391.
3. Rowlinson J. and Swinton F.L. Liquids and Liquid Mixture (third ed.), Butterworths, London. 1982

PHYSICAL METHODS OF SCF RESEARCH: ANALYSIS AND DIAGNOSIS;
 METHODOLOGICAL ASPECTS

Osmanova B.K., Bazaev A.R., Bazaev E.A., Dzhapparov T.A.-G.

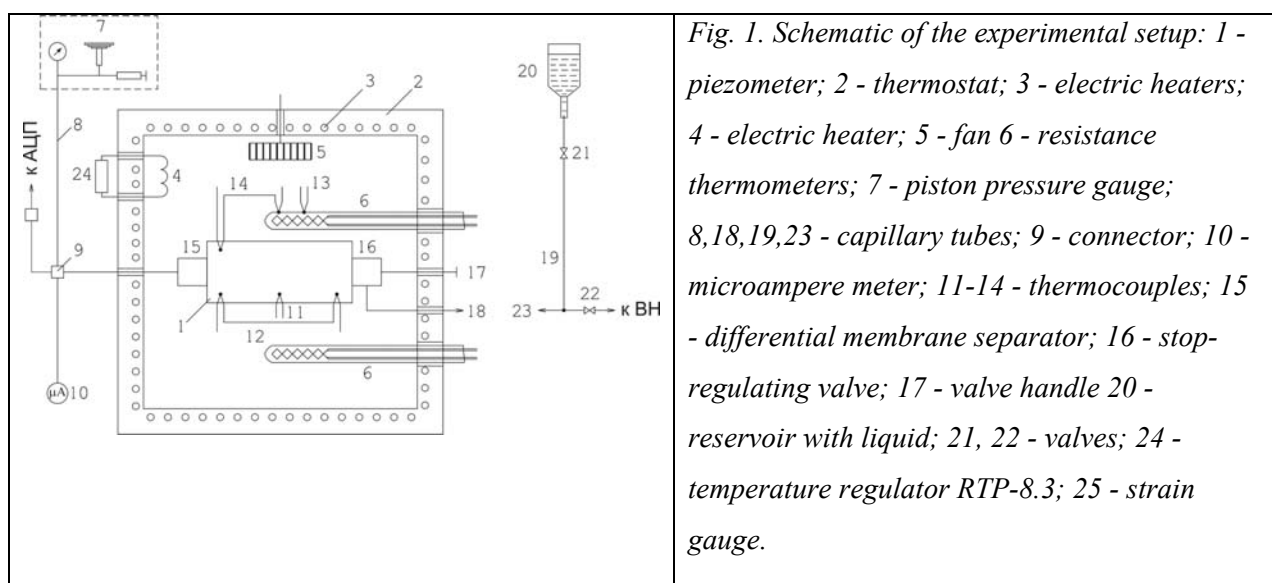
Institute of problem of geotermly and renewable energy – branch of JIHP RAS

Russia, 367030 Makhachkala, I. Shamila, 39a

E-mail: badji@mail.ru

The study of phase behavior and critical properties (p, T, x - and p, v, T, x dependences) in the experiment is difficult because the system is extremely sensitive to external influences: gravitation, electromagnetic fields, temperature and concentration heterogeneity near phase transformation points (PT and CS). Some of these negative factors can be minimized by designing the working chamber of the experimental setup and using the known research methods that are optimal for a particular class of substances.

In order to reduce the influence of gravitation which causes non-uniformity of density of substance on height, the piezometer of cylindrical form with internal diameter 2 cm and volume 32.2 cm³ is installed horizontally in the center of the air thermostat. Unlike analogues, this piezometer design has no ballast volumes. Due to this all nodes of the piezometer design and all quantities of the substance under study are at the same temperature - the temperature of the experiment. The substance under study is rolled by rolling the ball placed inside the piezometer by rocking the thermostat around the horizontal axis.



Experimental p, T, x - and p, V, T, x - dependences of isobutane-isopentane mixtures in subcritical, near-critical and supercritical regions of state parameters by isochore method will be obtained for different composition values.

Different quantities of the investigated substance (mixture) m_1, m_2, \dots, m_k of constant composition $x = \text{const}$ (20-25 fillings) necessary for realization of different aggregate states, including near-critical ($\sim m_k$), are fed into the pre-vacuumed piezometer. The minimum temperature of the experiment 293.15 - 303.15 K is set. In the experiment, the character of changes in the experiment temperature and pressure and their stability are visually controlled on the monitor screen, establishing, as a rule, after 3-4 hours. After achievement of thermodynamic equilibrium in the system ($T = \text{const}, p = \text{const}$), pressure is measured by means of MP-60 and MP-600 weight-piston pressure gauges of accuracy class 0.01 and 0.02, respectively. The following experiment temperature is set with a step: 5-10 K in a single-phase and two-phase region, 0.5-1 K in subcritical region and in BP region, 0.1-0.5 K in the neighborhood of (assumed) critical point (CP). In the course of the experiment, a phase diagram of the isochore dependence of p on T for $x = \text{const}$ appears on the monitor screen. Similar diagrams are obtained for a number of mixture composition values x in molar fractions of isopentane. Based on the experimental diagrams $p = f(T) V, x$ two-dimensional diagrams and in other coordinates, as well as three-dimensional state diagrams are constructed. According to the bend points of the isochorus phase diagrams in p, T - coordinates parameters of transformation of the system from two-phase state into one-phase liquid state, and according to the bend points - transformation of the system into vapor state. From the obtained p, T, x - and p, V, T, x - dependences of the system the parameters of PT points p_s, V_s, T_s are distinguished and p_s, V_s and V_s, T_s diagrams are drawn. Based on the p_s, V_s and V_s, T_s -diagrams, the CS parameters of the system are determined by the graph-analytical method taking into account the scaling behavior. Based on experimental p, V, T, x -data the value of the compressibility factor $Z = pV/RT$ of mixtures in different aggregate states, including at the points of PT and CS is calculated.

References:

1. LeveltSengers J.M.H. Solubility Near the Solvent's Critical Point // J. Supercritical Fluids. 1991. V.4. P.215-222.
2. Chang R.F., Morrison G., LeveltSengers J.M.H. The Critical Dilemma of Dilute Mixtures // J. Phys. Chem. 1986. V.88. P.3389-3391.
3. Rowlinson J. and Swinton F.L. Liquids and Liquid Mixture (third ed.), Butterworths, London. 1982.

ГИСТОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТКАНЕЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПОЛИМЕРНЫХ
ИМПЛАНТАТОВ ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ
ФЛЮИДОВ

Е.К. Растегаев, И.В. Кузнецова, И.И. Гильмутдинов, А.Н.Сабирзянов

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

университет», Казань, Россия

Kuznetsovairinatot@gmail.com

Процесс вспенивания с использованием сверхкритического CO₂ даёт преимущество в виде высокой проникающей способности в полимеры и экологичности. Сверхкритическая технология позволяет проводить пропитку полимера определёнными соединениями одновременно со вспениванием. Создание пор в биоразлагаемом полимере *поликапролактоне* (PCL) осуществлялось при воздействии сверхкритического диоксида углерода при T=40 °C, давлении в системе 15 МПа, время воздействия 180 минут, время сброса давления составляло 30 минут. Далее осуществлялась сверхкритическая импрегнация нестероидного противовоспалительного препарата индометацина при T=40 °C, P=40 МПа, $\tau_{\text{стат}}=30$ мин, $\tau_{\text{дин}}=60$ мин [1].

В опытах использовали аутбредных мышей (самок) CD-1, SPF категории, Животных разделили на 3 группы: контроль, 5 интактных образцов, опыт 1 – 5 мышей с имплантированной матрицей без индометацина, и опыт 2 - мыши с имплантированной матрицей с индометацином (И). Мыши из группы Опыт 1 прожили 3 дня и были эвтаназированы, поскольку по внешним признакам испытывали болевой шок и старались избавиться от имплантата, у одного животного в области операции развилось воспаление. Мыши из групп Контроль и Опыт 2 были эвтаназированы через 5 сут эксперимента, согласно условиям опытов. Следует отметить, что беспокойства или признаков болевого шока у мышей выявлено не было. Образцы полимера были изъяты для анализов. Мышечный слой, соприкасавшийся с матрицей, экстерпарировали. Полученные на микротоме (Microtom HM 315 Thermo Scientific, Германия) срезы, толщиной 4 мкм, помещали на стекла и депарафинировали.

Анализ срезов мышечной ткани мышей после экстерпации имплантата без индометацина (опыт 1) позволил выявить разрывы мышечных пучков, расширение кровеносных капилляров, развивающихся вследствие механического сдавливания (рис.

1.). Признаки сдавливания, хотя и в меньшей степени, наблюдались в мышечной ткани мышей после экстерпации имплантата с индометацином (опыт 2) (рис. 2).

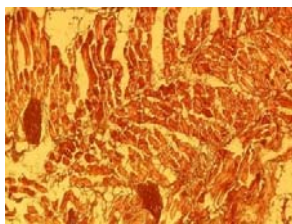
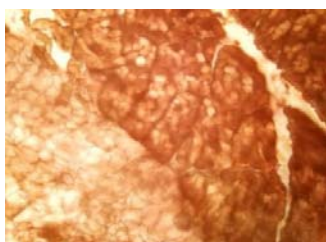
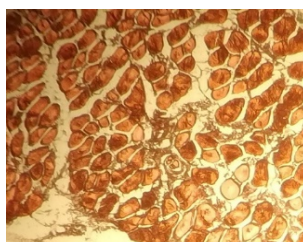


Рис. 1. Срез дорзальной мышцы мышей CD-1 после экстерпации имплантата без индометацина. Окраска гематоксилином Караци и Эозином. Увеличение – X 400



(а)



(б)

Рис. 2. Срез дорзальной мышцы мышей CD-1 после экстерпации имплантата с индометацином. Окраска гематоксилином Караци и эозином. Увеличение – (а) X 200, (б) X 400

Следует отметить, что индометацин очевидно препятствовал развитию патологии сдавливания. С целью определения концентрации индометацина после имплантации полимера в мышь, чистый индометацин растворили в диоксане (8 мг/мл). Пятна проявляли под УФ. Все пробы индометацина имели $R_f = 0,5417$. Таким образом, концентрация индометацина в исходной матрице составила 3,14 мкг/мг матрицы.

Были проведены анализы определения подострой токсичности. Гистохимический анализ мышечной ткани интактных мышей в районе имплантата показал, что в контрольных образцах при обработке имплантата сверхкритическим диоксидом углерода патологий не выявлено, мышечные пучки плотные, ткань не имеет разрывов. В пробах матриц после имплантации и пребывания в организме мышей в течение 5 суток индометацин использованным методом выявлен не был. Можно сделать вывод, что лекарство перемещалось в область около имплантата и помогало животным не испытывать дискомфорт и болевой шок.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кузнецова И.В., Николаев В.В. Гильмутдинов И.И., Гильмутдинов И.М., Сабирзянов А.Н.*// Вестник КГТУ им. А.Н.Туполева. 2020. Т. 76. №1. С.2

HISTOLOGICAL ANALYSIS OF TISSUE UNDER THE EXPOSURE OF POLYMERIC IMPLANTS PRODUCED USING SUPERCRITICAL FLUIDS

E.K. Rastegaev, I.V. Kuznetsova, I.I. Gilmutdinov, A.N. Sabirzyanov

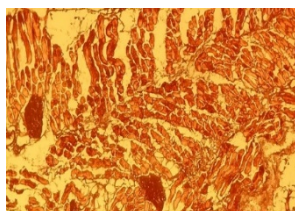
Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Kazan National Research Technological University", Kazan, Russia

Kuznetsovairinatot@gmail.com

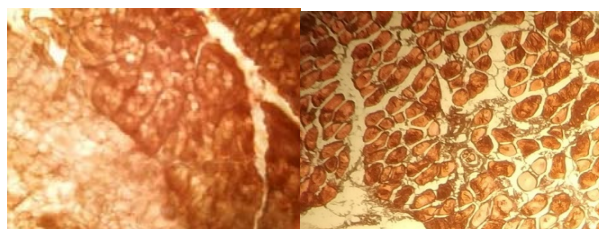
The supercritical CO₂ foaming process offers the advantage of high polymer penetration and environmental friendliness. Moreover, supercritical technology allows the polymer to be impregnated with certain compounds simultaneously with foaming. [1-3] Subacute toxicity assays have been performed. The creation of pores in the biodegradable polymer polycaprolactone (PCL) was carried out under the influence of supercritical carbon dioxide at T=40 °C, system pressure 15 MPa, treatment time 180 minutes, depressurization time was 30 minutes. Next, supercritical impregnation of the non-steroidal anti-inflammatory drug indomethacin was carried out at T=40 °C, P=40 MPa, $\tau_{\text{stat}}=30$ min, $\tau_{\text{dyn}}=60$ min [1].

Outbred mice (females) CD-1, SPF category were used in the experiments. The animals were divided into 3 groups: control, 5 intact animals, experiment 1–5 mice with an implanted matrix without indomethacin, and experiment 2 - mice with an implanted matrix with indomethacin (I). Mice from the Experiment 1 group lived for 3 days and were euthanized, because, according to external signs, they experienced pain shock and tried to get rid of the implant, one animal developed inflammation in the area of the operation. Mice from groups Control and Experiment 2 were euthanized after 5 days of the experiment, according to the conditions of the experiments. It should be noted that no anxiety or signs of pain shock were detected in mice. The animals were euthanized in a carbon dioxide chamber (FarmBioline, Italy). Polymer samples were withdrawn for analysis. The muscle layer in contact with the matrix was extirpated. Sections 4 μm thick obtained on a microtome (Microtom HM 315 Thermo Scientific, Germany) were placed on glasses (Thermo Scientific Polysine, Germany) and deparaffinized.

Analysis of muscle tissue sections of mice after extirpation of the implant without indomethacin revealed ruptures of muscle bundles, expansion of blood capillaries, which is typical for muscle pathologies that develop as a result of mechanical compression (Fig. 1.). Signs of compression, although to a lesser extent, were observed in the muscle tissue of mice after the extirpation of the implant with indomethacin (Fig. 2).



Rice. 1. Section of the dorsal muscle of CD-1 mice after implant extirpation without indomethacin. Stained with hematoxylin Carazzi and Eosin. Magnification - X 400



(a)

(b)

Rice. Fig. 2. Section of the dorsal muscle of CD-1 mice after extirpation of the implant with indomethacin. Stained with Carazzi's hematoxylin and eosin. Magnification - (a) X 200, (b) X 400

It should be noted that indomethacin obviously prevented the development of compression pathology. In order to determine the concentration of indomethacin after polymer implantation in mice, pure indomethacin was dissolved in dioxane (8 mg/ml). All indomethacin samples had $R_f = 0.5417$. To construct a calibration curve, the spot area was measured depending on the dose of indomethacin. Thus, the concentration of indomethacin in the original matrix was $3.14 \mu\text{g}/\text{mg}$ matrix.

Subacute toxicity assays were performed. Histochemical analysis of the muscle tissue of intact mice in the area of the implant showed that no pathologies were detected in the control samples when the implant was treated with supercritical carbon dioxide, the muscle bundles were dense, and the tissue had no ruptures. In samples of matrices after implantation and stay in the body of mice for 5 days, indomethacin was not detected by the method used.

The work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state task for the provision of public services (performance of work) dated December 29, 2022 No. 075-01508-23-00 (Supercritical fluid technologies in the processing of polymers (FZSG-2023- 0007))

1. Kuznetsova I.V., Nikolaev V.V. Gilmutdinov I.I., Gilmutdinov I.M., Sabirzyanov A.N.// Bulletin of KSTU im. A.N. Tupolev. 2020. V. 76. No. 1. p.26

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ БУТИЛОВОГО СПИРТА

Джаппаров Т.А.-Г., Османова Б.К., Базаев Э.А., Базаев А.Р.

ФГБУН «Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН»

367030, г. Махачкала, пр.И. Шамиля, 39-А,

E-mail: timur507@mail.ru

Мировое потребление энергии в мире неуклонно растет в связи с увеличением населения Земли и ростом наших энергетических потребностей, что, в свою очередь, неизбежно приводит к увеличению выбросов углекислого газа в атмосферу. Единственной возможностью снизить эмиссию углекислого газа, не ухудшая качество жизни населения, является использование возобновляемых источников энергии. Долгое время в качестве возобновляемого биотоплива использовался биоэтанол, но в последнее время одним из самых привлекательных и перспективных продуктов на развивающемся рынке является биобутанол. Бутанол может производиться как из ископаемого топлива, так и из биомассы. Бутанол, полученный из биомассы, принято называть биобутанолом, хотя по своим физическим и химическим характеристикам он никак не отличается от бутанола, произведенного традиционным способом [1,2]. Отличием является лишь то, что при сжигании биобутанола дополнительного выброса углекислого газа в атмосферу не происходит. Более того, производство биобутанола оправдано и с экономической точки зрения по ряду перечисленных ниже причин:

Биобутанол по своим физическим свойствам близок к бензину, ввиду чего его использование не требует переделки двигателя автомобиля.

Биобутанол может использоваться либо в смеси с бензином, либо в будущем полностью заменить его.

Биобутанол по сравнению с другими альтернативными видами биотоплива (в частности этанолом) обладает большей энергоемкостью, а, следовательно, более экономичен в использовании.

Биобутанол обладает меньшей коррозионной активностью по сравнению с этанолом, и его смесь с бензином меньше подвержена расслоению в присутствии воды, ввиду чего, бутанол может транспортироваться по уже существующим трубопроводам [1].

В настоящей работе методом определения изотермического роста давления в закрытой системе получены температуры начала термической деструкции чистого н-бутанола и растворенного в воде в зависимости от состава ($x = 0.8, 0.5, 0.2$ мольные доли спирта). По росту давления при постоянной температуре опыта исследована скорость

термического разложения, растворенного в воде н-бутанола в диапазоне температур 523,15 - 623,15 К [3,4].

Значения температур начала термического разложения T_n молекул чистого и растворенных в воде н-бутанола, полученные по величине начала изотермического роста давления приведены в таблице 1, а на рис.1 приведена зависимость значений T_n от концентрации спирта в водном растворе.

Таблица 1. Значения T_n молекул н-бутанола в его водном растворе

Концентрация спирта x , (мольная доля)	1	0,8	0,5	0,2
Температура T_n , К	558.15±1	563.15±1	573.15±1	588.15±1

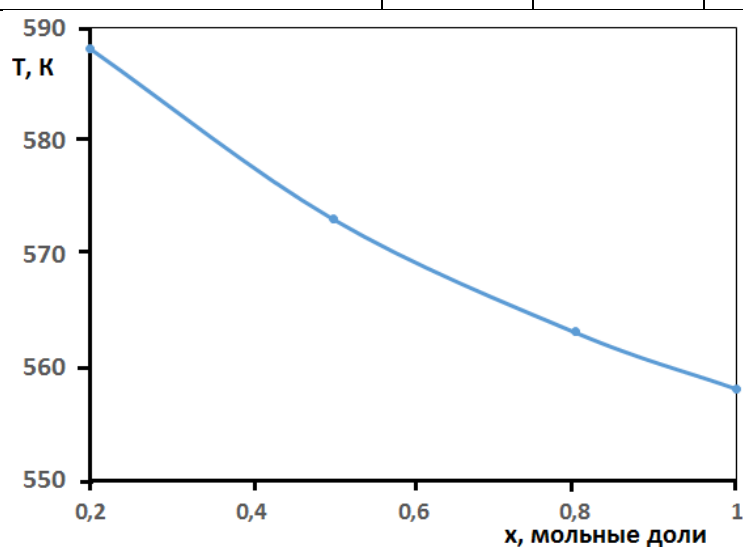


Рис. Зависимость значения T_n молекул н-бутанола в его водном растворе от концентрации

Как видно, стабильность молекул н-бутанола повышается с уменьшением его концентрации в водном растворе.

1. Реховская, Е. О. Жизнеспособность жидкого биотоплива / Е. О. Реховская, И. Е. Янченко. // Молодой ученый. 2022. № 35 (430). С. 34-40.
2. Tomas J. Bruno. Experimental approaches for the study and application of supercritical fluids. // Combustion, Science and Technology. 2006. V.178 P. 3–46.
3. Джаппаров Т.А., Базаев. А.Р. Исследование термической стабильности водных растворов алифатических спиртов // Теплофизика и аэромеханика. 2012. Т.19. № 6. С.793-798.
4. Dzhapparov T.A., Bazaev A.R. Research of thermal stability of water mixtures of aliphatic alcohols. // Journal of Materials Science and Engineering A. 2012. V.12. P. 786-790.

THERMAL STABILITY STUDY OF BUTYL ALCOHOL

Dzhapparov T.A.-G., Osmanova B.K., Bazaev E.A., Bazaev A.R.

*Institute of Geothermal Research and Renewable Energy branch of JIHT RAS**39-A, I. Shamil Ave., Makhachkala, 367030,**E-mail: timur507@mail.ru*

The world's energy consumption is steadily increasing due to the increasing world population and our growing energy needs, which in turn inevitably leads to an increase in carbon dioxide emissions into the atmosphere. The only way to reduce carbon dioxide emissions without worsening the quality of life of the population is to use renewable energy sources. For a long time, bioethanol has been used as a renewable biofuel, but recently one of the most attractive and promising products on the emerging market is biobutanol. Butanol can be produced from both fossil fuels and biomass. Butanol produced from biomass is commonly referred to as biobutanol, although its physical and chemical characteristics do not differ in any way from butanol produced traditionally [1,2]. The only difference is that biobutanol does not release additional carbon dioxide into the atmosphere when burnt. Moreover, production of biobutanol is justified from the economic point of view for a number of reasons listed below:

Biobutanol has physical properties similar to gasoline, which is why its use does not require modification of the vehicle engine.

Biobutanol can either be used mixed with gasoline or it can replace it completely in the future.

Biobutanol compared to other alternative biofuels (in particular ethanol) has a higher energy capacity, and therefore more economical to use.

Biobutanol is less corrosive than ethanol, and its mixture with gasoline is less susceptible to stratification in the presence of water, which means that butanol can be transported through existing pipelines [1].

In the present work the temperatures of the beginning of thermal degradation of pure n-butanol and dissolved in water depending on the composition ($x= 0.8, 0.5, 0.2$ mole fraction of alcohol) have been obtained by determining the isothermal pressure growth in a closed system. The rate of thermal decomposition of n-butanol dissolved in water in the temperature range 523.15 - 623.15 K was investigated by pressure growth at constant temperature of experiment [3,4].

The values of the temperatures of the thermal decomposition onset T_n of pure and dissolved in water n-butanol molecules obtained from the value of isothermal pressure growth

are shown in Table 1 and the dependence of T_d values on the alcohol concentration in aqueous solution is presented in Fig. 1.

Table 1. Values of T_d of n-butanol molecules in its aqueous solution

Concentration of n-butanol x , (mol.fraction)	1	0,8	0,5	0,2
Temperature T_d , K	558.15±1	563.15±1	573.15±1	588.15±1

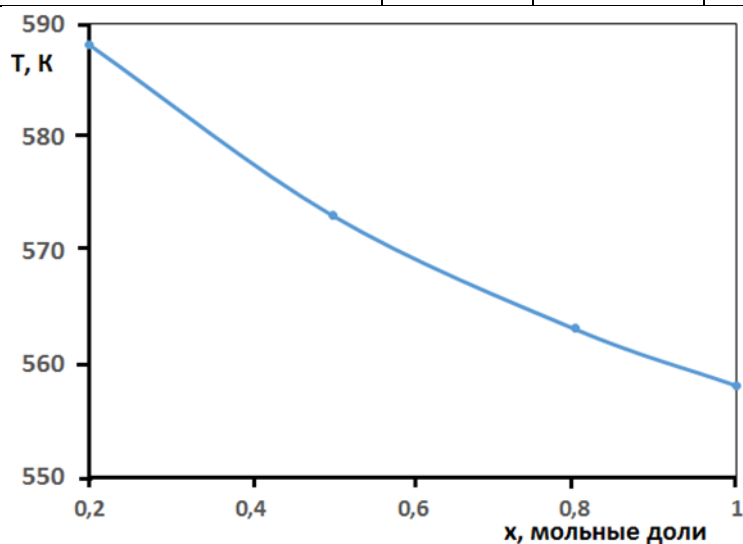


Fig. Dependence of the T_d value of n-butanol molecules in its aqueous solution on concentration

As can be seen, the stability of n-butanol molecules increases with decreasing its concentration in aqueous solution.

1. Rehovskaya E. O. Viability of liquid biofuel / E. O. Rehovskaya, I. E. Yanchenko. // *Molodoy uchenoj*. 2022. № 35 (430). P. 34-40.
2. Tomas J. Bruno. Experimental approaches for the study and application of supercritical fluids. // *Combustion, Science and Technology*. 2006. V.178 P. 3–46.
3. Dzhapparov T.A., Bazaev. A.R. Investigation of thermal stability of aqueous solutions of aliphatic alcohols // *Teplofizika i aeromechanika*. 2012. T.19. № 6. P.793-798.
4. Dzhapparov T.A., Bazaev A.R. Research of thermal stability of water mixtures of aliphatic alcohols. // *Journal of Materials Science and Engineering A*. 2012. V.12. P. 786-790.

**БИОМИНЕРАЛИЗАЦИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ
АЛЬБУМИНА ЯИЧНОГО БЕЛКА**

Захаров Н.А.¹, Коваль Е.М.¹, Гоева Л.В.¹, Шелехов Е.В.², Алиев А.Д.³,

Киселев М.Р.³, Матвеев В.В.³, Захарова Т.В.⁴

*1 - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва,
Российская Федерация*

2 - НИТУ «МИСиС», Москва, Российская Федерация

*3 - Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва,
Российская Федерация*

4 - Российский университет транспорта «МИИТ», Москва, Российская Федерация

E-mail: zakharov@igic.ras.ru

Актуальным является направление исследований, связанных с синтезом перспективных для применения в медицинской практике материалов на основе карбоната кальция (CaCO_3 , КК) [1, 2]. Среди ряда известных полиморфных модификаций карбоната кальция (кристаллических безводных – кальцит, арагонит, ватерит; гидратированных – моно- ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и гексагидрат- ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); аморфной фазы КК) наибольший интерес для использования в качестве материалов таргетированной доставки лекарственных препаратов представляет ватерит [3, 4]. Приведены результаты моделирования биоминерализации карбоната кальция с участием альбумина яичного белка (АЛБ) в условиях осаждения из водных растворов в водной системе $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-АЛБ-H}_2\text{O}$ и проведена оценка влияния содержания АЛБ в растворе на образование в составе продуктов синтеза фаз кальцита (К), арагонита (А) и ватерита (В) [5, 6]. Продукты синтеза идентифицированы методами физико-химического анализа (химического, рентгенофазового, колебательной спектроскопии, электронной сканирующей и просвечивающей микроскопии) и установлены фундаментальные взаимосвязи состав – условия синтеза – структура – дисперсность – свойства для полученных продуктов синтеза. Обсуждены разработанные и реализованные подходы для направленного синтеза материалов с регулируемыми в ходе синтеза и последующей обработки свойствами на основе карбоната кальция медицинского назначения и варианты использования в медицинской практике синтезированных материалов.

Благодарности: работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Литература:

- [1] Kawano J., Shimobayashi N., Kitamura M. et al. // *Journal of Crystal Growth*. 2002. V. 237. P. 419 – 423.
- [2] Wang Y., Moo Y.X., Chen C., et al. // *J. Colloid Interf. Sci.* 2010. V. 352. P. 393 – 400.
- [3] Xiang L., Xiang Y., Wen Y. et al. // *Materials Letters*. 2004. V. 58. P. 959 - 965.
- [4] Mann S. *Biom mineralization principles and concepts in bioinorganic materials chemistry*: Oxford University Press; 2001. 401 p.
- [5] Dujardin E., Mann S. *Bio-inspired materials chemistry* // *Advanced Materials*. 2002. V. 14. № 11. P. 1 - 14.
- [6] Hunter K.G. // *Current Opinion Solid State & Materials Sci.* 1996. V. 1. P. 430 - 435.

BIOMINERALIZATION OF CALCIUM CARBONATE IN PRESENCE
OF EGG WHITE ALBUMINE

Zakharov N.A.¹, Koval E.M.¹, Goeva L.V.¹, Shelichov E.V.², Aliev A.D.³,

Kiselev M.R.³, Matveev V.V.³, Zakharova T.V.⁴

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

2 - NITU «MISiS», Moscow, Russian Federation

3 - Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia

4 - Russian University of Transport «MIIT», Moscow, Russia

E-mail: zakharov@igic.ras.ru

Topical is the trend of investigation, that connected with synthesis of perspective for medical practice materials on the base of calcium carbonate (CaCO_3 , CC) [1, 2]. Among a number of polymorphous modifications of calcium carbonates (crystalline anhydrous calcite, aragonite, vaterite; hydrated – mono- ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) hexahydrate- ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); amorphous phase CC) the greatest interest for application as materials for targeted delivery of medical preparations presents vaterite [3, 4]. The results of biomineralization simulation of calcium carbonate with participation of egg white albumine (ALB) in conditions precipitation from water solutions in water system $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-ALB-H}_2\text{O}$ are considered and carried out assessment effect of ALB content in solution on formation in composition of synthesis products of phases calcite (C), aragonite (A) and vaterite (V) were realized [5, 6]. The synthesis products identified by methods of physical and chemical analysis (chemical, X-Ray, infrared spectral analysis, scanning- and translucent electron microscopy) and fundamental interactions composition – synthesis conditions – structure – properties for prepared synthesis products were estimated. Developed and realized approaches for directed synthesis materials with regulated in course of synthesis and following processing properties on the base of calcium carbonate for medical purposes and variants of applications in medical practice synthesized materials were considered.

Acknowledgments: this work made within state task KIGIC RAS task in the area of fundamental scientific investigations.

References:

[1] Kawano J., Shimobayashi N., Kitamura M. et al. // Journal of Crystal Growth. 2002. V. 237. P. 419 – 423.

- [2] Wang Y., Moo Y.X., Chen C., et al. // *J. Colloid Interf. Sci.* 2010. V. 352. P. 393 – 400.
- [3] Xiang L., Xiang Y., Wen Y. et al. // *Materials Letters.* 2004. V. 58. P. 959 - 965.
- [4] Mann S. *Biom mineralization principles and concepts in bioinorganic materials chemistry*: Oxford University Press; 2001. 401 p.
- [5] Dujardin E., Mann S. *Bio-inspired materials chemistry* // *Advanced Materials.* 2002. V. 14. № 11. P. 1 - 14.
- [6] Hunter K.G. // *Current Opinion Solid State & Materials Sci.* 1996. V. 1. P. 430 - 435.

СКФ ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИЭФИРНЫХ МАТРИЦ-НОСИТЕЛЕЙ КЛЕТОЧНЫХ
КУЛЬТУР ДЛЯ КРИОКОНСЕРВАЦИИ

Хворостина М.А.^{1,2}, Арутюнян И.В.³, Дунаев А.Г.¹, Трифанова Е.М.¹, Попов В.К.¹

¹ ИФТ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

² Медико-генетический научный центр имени академика Н.П. Бочкова, Москва

³ ФГБУ «НМИЦ АГП им. В.И.Кулакова» Минздрава России, Москва

msyachina@crys.ras.ru

Разработка и использование тканеинженерных конструкций (ТИК), представляющих собой комбинацию живых клеток и трехмерных (3D) матриц из природных и/или синтетических материалов, является сегодня одним из основных подходов к решению проблемы замещения тканевых дефектов и регенерации различных типов тканей. При этом в силу ограничения предельно допустимого времени экспансии клеток на таких матрицах вопрос о возможности долгосрочного хранения разработанных ТИК до сих пор остается весьма актуальным.

В настоящее время для формирования пористых структур заданной архитектуры активно применяются разнообразные методы сверхкритической флюидной (СКФ) обработки биорезорбируемых полимерных материалов в среде сверхкритического диоксида углерода (ск-СО₂). Присущие ск-СО₂ способность пластифицировать аморфные полимеры, а также возможность полного удаления СКФ из них после окончания этого процесса позволяют с высокой эффективностью формировать полимерные матрицы-носители с заданной морфологией и развитой системой связанных пор, обеспечивая тем самым оптимальную биорезорбируемую основу для эффективной адгезии, пролиферации и дифференцировки требуемых клеточных культур.

В настоящей работе методом СКФ пластификации с последующим вспениванием получены высокопористые полилактогликолидные (ПЛГ) матрицы, предназначенные для исследования процессов клеточной экспансии и криоконсервации тканеинженерных конструкций. Методами оптической и сканирующей электронной микроскопии, гель-проникающей хроматографии и механических испытаний изучено влияние различных криопротекторов, а также клеточного компонента на морфологию поверхности и внутреннюю структуру ПЛГ матриц, их молекулярно-массовое распределение, а также механические характеристики.

В ходе работы выявлены и проанализированы изменения физико-механических свойств как исходных (незаселенных), так и заселенных мультипотентными мезенхимальными стромальными клетками матриц, а также проведена оценка

выживаемости адгезированных на этих матриксах клеток при использовании различных протоколов криоконсервации.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части разработки СКФ методов формирования полимерных структур и РФФИ (№ 20-02-00354) в части изучения криоконсервации тканеинженерных конструкций.

SCF FABRICATION OF POLYESTER CELL CARRIERS FOR CRYOPRESERVATION

Khvorostina M.A.^{1,2}, Arutyunyan I.V.³, Dunaev A.G.¹, Trifanova E.M.¹, Popov V.K.¹

¹ *IPT FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow*

² *Research Centre for Medical Genetics, Moscow*

³ *FSBI «NMRC for Obstetrics, Gynecology and Perinatology», Moscow*

msyachina@crys.ras.ru

The development of tissue engineering constructions (TECs), constituting a combination of living cells and three-dimensional (3D) scaffolds based on natural and/or synthetic materials, appears to be one of the main approaches to solving the problem of tissue defects replacement and regeneration of various tissue types. At the same time, due to the limitation of the maximum allowable time of cell expansion on such scaffolds, the question of the developed TECs long-term storage possibility is still rather relevant.

Currently, various methods of supercritical fluid (SCF) processing for bioresorbable polymeric materials in supercritical carbon dioxide (sc-CO₂) are actively used to form porous structures of a given architectonics. The ability of sc-CO₂ to plasticize amorphous polymers, as well as the possibility of complete SCF removal, efficiently facilitate the fabrication of bioresorbable polymeric scaffolds with desired morphology and a well-developed system of connected pores, thereby providing an optimal bioresorbable basis for effective adhesion, proliferation and differentiation of the required cell cultures.

In the present work, highly porous polylactic-co-glycolic acid (PLGA) scaffolds, designed to study the processes of cellular expansion and cryopreservation of tissue engineering constructions, were obtained by the method of SCF plasticization followed by foaming. The influence of various cryoprotectors, as well as the cellular component, on the surface morphology and internal structure of PLGA scaffolds, their molecular mass distribution and mechanical characteristics was studied using optical and scanning electron microscopy, gel-penetrating chromatography and mechanical tests.

In the course of the work, changes in the physical and mechanical properties of both the initial scaffold and scaffold incubated with mesenchymal stem cells were identified and analyzed, and the survival rate of cells adhered to the scaffolds was assessed using various cryopreservation protocols.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education within the State assignment FSRC «Crystallography and Photonics» RAS in part of «development of SCF

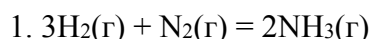
methods for the formation of bioactive polymer structures», Russian Foundation for Basic Research (Project No. 20-02-00354) in part of «cryopreservation of tissue engineering constructions».

СИНТЕЗ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АММИАКА

А.И. Витвицкий

Пенсионер, с 1997 года не связан ни с какими организациями; avitvitskiy@mail.ru

Фазовое и химическое преобразование веществ реализуют при параметрах равновесного состояния T_p и P_p . На рисунке в координатах $\lg P_p$ (атм)– $1/T_p$ (T_p , К) показаны условия фазового преобразования NH_3 в системе жидкость-газ (ЖГ) от тройной точки до критической по данным [1] (точки на кривой 1) и химического преобразования в газовой реакции –



по данным [2, табл. 1.1.28] (точки на кривой 2 при 200 атм и на 3 при 1000 атм). В [2, табл. 1.1.28] приводятся равновесная доля массы аммиака в газовой смеси (α – степень превращения) и его равновесная мольная доля (x), которая определяет парциальное давление NH_3 (P_p) – $P_p = xP$, где P – давление в газовой смеси.

Термодинамические представления не позволяют экстраполировать кривую 1 выше критической температуры, а для газовой смеси (по реакции 1) не позволяют ограничить кривые 2 и 3 параметрами перехода газовой системы в систему ЖГ.

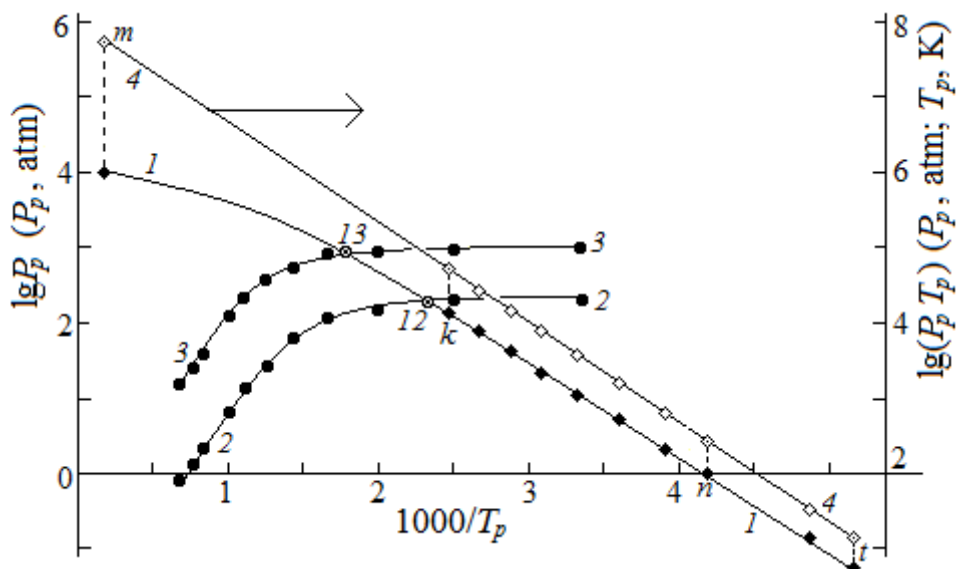


Рисунок Условия синтеза сверхкритического аммиака по реакции 2 (при T_p выше точки k): 1 – для системы ЖГ по [1], 2 – для реакции 1 при $P = 200$ атм по [2], 3 – для реакции 1 при $P = 1000$ атм по [2], 4 – $\lg(P_p T_p)$ от $1/T_p$ для NH_3 в системе ЖГ по [1].

В [3] для веществ в системе ЖГ показано уравнение с двумя коэффициентами-параметрами (T_m и P_m), которое описывает зависимость P_p от T_p в исследованных и неисследованных условиях

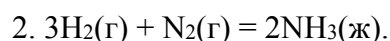
$$P_p = (PT)_m/T_p \times e^{(1 - T_m/T_p)}$$

Уравнение, приведенное к виду

$$\lg(P_p T_p) = \lg(PT)_m + 1 - T_m/T_p,$$

образует прямую 4 (см. рис.) по данным [1] в координатах $\lg(P_p T_p) - 1/T_p$. Для аммиака в системе ЖГ полуэмпирические коэффициенты-параметры, равные $T_m = 3080.5$ К и $P_m = 1.078 \times 10^9$ Па (1.064×10^4 атм), позволяют описать зависимость P_p от T_p в интервале от тройной точки (t) до критической (k) с точностью ± 2.3 %.

Используя уравнение с показанными коэффициентами, кривую 1 можно экстраполировать до точки m . Точки пересечения кривой 1 с кривыми 2 и 3 (12 и 13) соответствуют условиям синтеза сверхкритического аммиака по реакции –



В точке 12 при $P = 200$ атм имеют $T_p = 437$ К, $P_p = 177$ атм и $\alpha = 0.939$, в 13 при $P = 1000$ атм имеют $T_p = 578$ К, $P_p = 747$ атм и $\alpha = 0.855$. Показанные условия синтеза сверхкритического аммиака обеспечивают высокую величину равновесной степени преобразования и большую теплоту реакции 2, что делает синтез-газ взрывоопасным.

Вышеизложенное позволяет предложить для синтеза NH_3 по реакции 2 новую технологию. Для новой технологии необходимы:

- 1) камера сгорания, в которой инициируют (искрой, горячей поверхностью ...) преобразование потенциальной «химической» энергии синтез-газа в тепловую энергию продуктов реакции;
- 2) сопло для преобразования тепловой энергии паро-газовой смеси в кинетическую энергию струи;
- 3) детандер, в котором поглощается кинетическая энергия струи и обеспечивается резкое уменьшение температуры и давления до низких значений.

Работа выполнена по личной инициативе автора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новый справочник химика и технолога: Общие сведения. Строение вещества. Физические свойства важнейших веществ... / Под ред. Москвина А.М. СПб.: НПО «Профессионал», 2006. 1464 с.
2. Новый справочник химика и технолога: Химическое равновесие. Свойства растворов / Под ред. Симакова С.А. СПб.: НПО «Профессионал», 2007. Табл. 1.1.28 (998 с).
3. *Витвицкий А.И.* Уравнение для описания равновесного двухфазного состояния веществ // ТВТ. 2019. Т. 57. № 5. С. 685. DOI: 10.1134/S004036441905020X.

SYNTHESIS OF SUPERCRITICAL AMMONIA

A.I. Vitvitsky

Pensioner, since 1997 not associated with any organizations; avitvitskiy@mail.ru

Phase and chemical transformation of substances are realized under the parameters of the equilibrium state T_p and P_p . The figure in the coordinates $\lg P_p - 1/T_p$ shows the conditions of phase conversion of NH_3 in the liquid-gas (LG) system from the triple point to the critical according to the data [1] (points on curve 1) and the chemical transformation in the gas reaction - 1. $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ according to [2, Table 1.1.28] (points on curve 2 at 200 atm and 3 at 1000 atm). [2, Table 1.1.28] gives the equilibrium fraction of the mass of ammonia in the gas mixture (α - the degree of transformation) and its equilibrium mole fraction (x), which determines the partial pressure of NH_3 (P_p) - $P_p = xP$, where P is the pressure in the gas mixture.

Thermodynamic representations do not allow extrapolation of curve 1 above the critical temperature, and for a gas mixture (according to reaction 1) do not allow to limit curves 2 and 3 to the parameters of the transition of the gas system to the LG system.

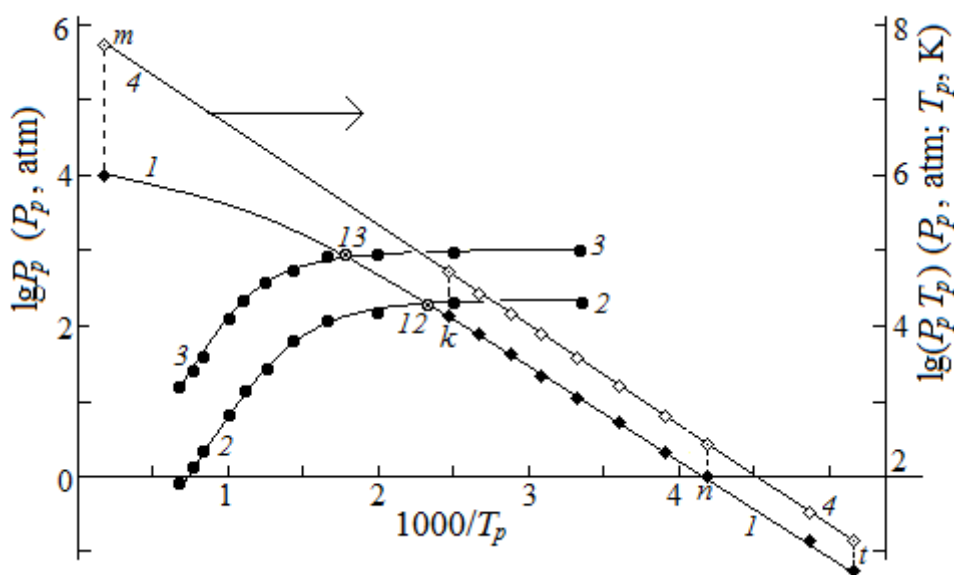


Figure Conditions of synthesis of supercritical ammonia by reaction 2 (at T_p above the k point): 1 - for the LG system by [1], 2 - for reaction 1 at $P = 200$ atm by [2], 3 - for reaction 1 at $P = 1000$ atm by [2], 4 - $\lg(P_p T_p)$ from $1000/T_p$ for NH_3 in the LG system by [1].

[3] for substances in the LG system shows an equation with two coefficients-parameters (T_m and P_m), which describes the dependence of P_p on T_p under studied and unexplored conditions

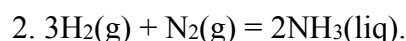
$$P_p = (PT)_m/T_p \times e^{(1 - T_m/T_p)}$$

Equation reduced to the form

$$\lg(P_p T_p) = \lg(PT)_m + 1 - T_m/T_p,$$

forms a line 4 (see figure) according to the data [1] in the coordinates $\lg(P_p T_p) - 1/T_p$. For ammonia in the LG system, the semi-empirical coefficients-parameters equal to $T_m = 3080.5$ K and $P_m = 1.078 \times 10^9$ Pa (1.064×10^4 atm) allow us to describe the dependence of P_p on T_p in the interval from the triple point (t) to the critical point (k) with an accuracy of ± 2.3 %.

Using the equation with the coefficients shown, curve 1 can be extrapolated to point m . The intersection points of curve 1 with curves 2 and 3 (12 and 13) correspond to the conditions for the synthesis of supercritical ammonia by reaction –



At point 12 at $P = 200$ atm have $T_p = 437$ K, $P_p = 177$ atm and $\alpha = 0.939$, at 13 at $P = 1000$ atm have $T_p = 578$ K, $P_p = 747$ atm and $\alpha = 0.855$. Shown synthesis conditions of the supercritical ammonia provide a high magnitude of equilibrium degree conversion and a greater heat reaction of 2, which makes synthesis gas explosive.

The foregoing makes it possible to propose a new technology for the synthesis of NH_3 by reaction 2. The new technology requires:

- 1) the combustion chamber in which the conversion of the potential "chemical" energy of the synthesis gas into the thermal energy of the reaction products is initiated (by a spark, a hot surface ...);
- 2) a nozzle for converting the thermal energy of the vapor-gas mixture into the kinetic energy of the jet;
- 3) an expander in which the kinetic energy of the jet is absorbed and a sharp decrease in temperature and pressure to low values is ensured.

The work was carried out on the personal initiative of the author.

REFERENCES

1. New Handbook of Chemist and Technologist: General Information. The structure of matter. Physical properties of the most important substances... / Ed. Moskvina A.M. SPb.: NPO «Professional», 2006. 1464 s.
2. A new reference book for the chemist and technologist: Chemical equilibrium. Properties of solutions / Ed. Simakov S.A. SPb.: NPO «Professional», 2007. Table. 1.1.28 (998 p).
3. Vitvitskiy A.I. Equation for the description of the equilibrium two-phase state of substances // High Temperature. 2019. T. 57. № 5. p. 685. DOI: 10.1134/S004036441905020X.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАПОЛНЕННОСТИ АДсорбЦИОННОГО СЛОЯ
ГИДРОХЛОРИДОМ ЛИДОКАИНА НА ХИТОЗАНОВОМ АЭРОГЕЛЕ

Д.С.Комарова, М.С.Мочалова, К.М.Демкин, Д.Д.Ловская.

РХТУ имени Д.И.Менделеева, г.Москва

darya.komarowa2000@yandex.ru

Применение аэрогеля на основе хитозана в качестве гемостатического средства является одним из наиболее перспективных направлений использования аэрогелей в медицине. На данный момент уже существуют исследования высоко оценившие эффективность гемостатического средства на основе хитозанового аэрогеля [1]. Кроме того, аэрогель на основе хитозана может применяться как система доставки лекарственных веществ из-за следующих особенностей материала: высокая пористость и удельная поверхность, биосовместимость, биоразлагаемость, антиоксидантная и регенеративная активность. Внедрение в аэрогель на основе хитозана гидрохлорида лидокаина позволяет создать уникальное гемостатическое средство с терапией болевых синдромов. В данной исследовательской работе были получены частицы 1% хитозанового аэрогеля и осуществлено внедрение гидрохлорида лидокаина на этапе замены растворителя [2]. Был осуществлен расчет заполненности монослоя/числа заполненных слоев с использованием Ван-дер-Ваальсовой поверхности молекулы активного фармацевтического ингредиента (АФИ). Ван-дер-Ваальсовый объем молекулы гидрохлорида лидокаина (212 \AA^3) принимается равным объему эквивалентной сферы [3]. Далее находится площадь сферы. Суммарную удельную площадь поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$), которую занимают молекулы АФИ на поверхности аэрогеля, рассчитывают по формуле: $S_{\text{мол}} = S_{1\text{мол}} \cdot N_A \cdot A_{\text{АФИ}}$, где $S_{1\text{мол}}$ – площадь проекции одной молекулы АФИ, м^2 ; N_A – число Авогадро; $A_{\text{АФИ}}$ – загрузка АФИ в аэрогель, моль/г. Доля заполненности адсорбционного слоя/числа заполненных адсорбционных слоев высчитывается как отношение $S_{\text{мол}}$ к удельной поверхности аэрогеля ($177 \text{ м}^2/\text{г}$) (Таблица 1).

Таблица 1. Результаты расчета доли заполненности адсорбционного слоя/числа заполненных адсорбционных слоев

Образец	w, %	$S_{\text{мол}}, \text{м}^2/\text{г}$	n
1	4,56	43,88	0,248
2	7,35	69,90	0,395
3	16,63	158,96	0,898
4	19,17	183,30	1,036

В ходе данной исследовательской работы на основе экспериментальных данных о массовой загрузке и используемых концентрациях раствора АФИ в изопропиловом спирте были рассчитаны константы для уравнения Ленгмюра. Равновесные концентрации АФИ в изопропиловом спирте были получены путем определения концентрации растворов после выдерживания частиц по методике [2]. Для определения константы уравнения Ленгмюра используется графический метод и линейная форма уравнения (Рис. 1). Была вычислена константа уравнения (28,3) и построена зависимость между концентрацией и величиной адсорбции на основании уравнения мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

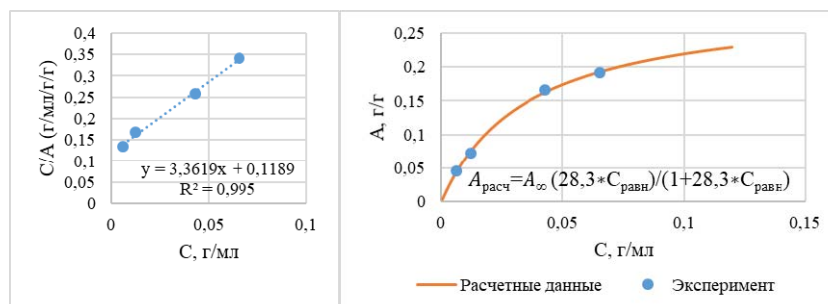


Рисунок 1. Графический метод определения константы уравнения Ленгмюра

Полученная средняя относительная ошибка составила 2,9%. Уравнение Ленгмюра в перспективе может быть использовано для получения частиц аэрогеля на основе хитозана с заданной дозировкой гидрохлорида лидокаина для терапии болевых синдромов различной силы. Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева, прикладной научно-исследовательский проект молодых штатных работников РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» № ВИГ-2022-007.

ИСПОЛЬЗУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

4. Lovskaya D. et al. Chitosan-based aerogel particles as highly effective local hemostatic agents. production process and in vivo evaluations //Polymers. – 2020. – Т. 12. – №. 9. – С. 2055.
5. Мочалова М.С., Комарова Д.С., Ловская Д.Д. Получение фармацевтической композиции хитозановый аэрогель-лидокаин для использования в качестве функциональных гемостатических средств // Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: Материалы докладов XIII Всероссийской школы-конференции молодых учёных (27 июня – 30 июня 2022 года) – Архангельск, 2022. САФУ.– С. 74-78.
6. McNulty M. M. et al. Charge at the lidocaine binding site residue Phe1759 affects permeation in human cardiac voltage-gated sodium channels //The Journal of physiology. – 2007. – Т. 581. – №. 2. – С. 741 – 755.

RESEARCH OF THE FULLNESS OF THE ADSORPTION LAYER WITH LIDOCAINE HYDROCHLORIDE ON CHITOSAN AEROGEL

D.S. Komarova, M.S. Mochalova, K.M. Demkin, D.D. Lovskaya

MUCTR, Moscow

darya.komarowa2000@yandex.ru

The use of chitosan-based aerogel as a hemostatic agent is one of the most promising areas of use of aerogels in medicine. At the moment, there are already studies that have highly evaluated the effectiveness of a hemostatic agent based on chitosan aerogel [1]. In addition, chitosan-based aerogel can be used as a drug delivery system due to the following features of the material: high porosity and specific surface area, biocompatibility, biodegradability, antioxidant and regenerative activity. The introduction of lidocaine hydrochloride into the chitosan-based aerogel makes it possible to create a unique hemostatic agent with the therapy of pain syndromes. In this research work, particles of 1% chitosan aerogel were obtained and lidocaine hydrochloride was introduced at the solvent replacement stage [2]. The monolayer occupancy/number of filled layers was calculated using the Van der Waals surface of the active pharmaceutical ingredient (API) molecule. The Van der Waals volume of a lidocaine hydrochloride molecule (212 \AA^3) is assumed to be equal to the volume of an equivalent sphere [3]. Next, the area of the sphere is determined. The total specific surface area (m^2/g) occupied by API molecules on the aerogel surface is calculated by the formula: $S_{\text{mol}} = S_{1\text{mol}} \cdot N_A \cdot A_{\text{API}}$, where $S_{1\text{mol}}$ is the projection area of one API molecule, m^2 ; N_A is Avogadro's number; A_{API} is the loading of API into the aerogel, mol/g . The proportion of the fullness of the adsorption layer/the number of filled adsorption layers is calculated as the ratio of S_{mol} to the specific surface area of the aerogel ($177 \text{ m}^2/\text{g}$) (Table 1).

Table 1. Calculation results of the proportion of the adsorption layer fullness/number of filled
adsorption layers

Sample	w, %	S _{mol} , M ² /Γ	n
1	4,56	43,88	0,248
2	7,35	69,90	0,395
3	16,63	158,96	0,898
4	19,17	183,30	1,036

In this research work, constants for the Langmuir equation were calculated based on experimental data on the mass loading and the concentrations of API solution used in isopropyl alcohol. The equilibrium concentrations of API in isopropyl alcohol were obtained by determining the concentration of solutions after holding the particles according to the method

[2]. To determine the constant of the Langmuir equation, the graphical method and the linear form of the equation are used (Fig. 1). The constant of the equation (28.3) was calculated and the dependence between the concentration and the adsorption value was constructed on the basis of the Langmuir monomolecular adsorption equation.

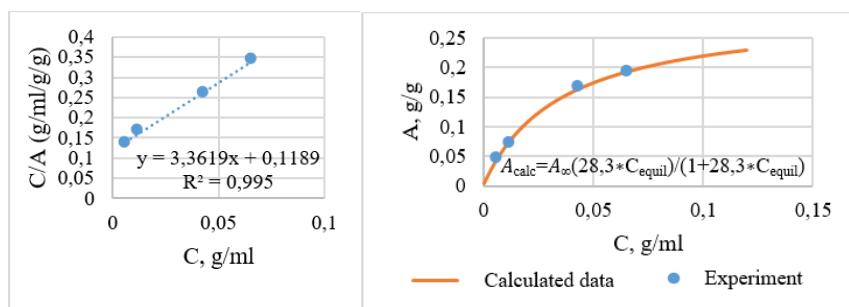


Figure 1. Graphical method for determining the constant of the Langmuir equation

The resulting average relative error was 2.9%. In the future, the Langmuir equation can be used to obtain aerogel particles based on chitosan with a certain dosage of lidocaine hydrochloride for the treatment of pain syndromes of various strengths. The work was carried out with the financial support of MUCTR, an applied research project of young full-time employees of MUCTR within the framework of the strategic academic leadership program "Priority-2030" № VIG-2022-007.

REFERENCES

1. Lovskaya D. et al. Chitosan-based aerogel particles as highly effective local hemostatic agents. production process and in vivo evaluations //Polymers. – 2020. – Т. 12. – №. 9. – С. 2055.
2. Мочалова М.С., Комарова Д.С., Ловская Д.Д. Получение фармацевтической композиции хитозановый аэрогель-лидокаин для использования в качестве функциональных гемостатических средств // Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: Материалы докладов XIII Всероссийской школы-конференции молодых учёных (27 июня – 30 июня 2022 года) – Архангельск, 2022. САФУ.– С. 74-78.
3. McNulty M. M. et al. Charge at the lidocaine binding site residue Phe1759 affects permeation in human cardiac voltage-gated sodium channels //The Journal of physiology. – 2007. – Т. 581. – №. 2. – С. 741 – 755.

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ АЭРОГЕЛЕЙ

И.И. Худеев, К.М. Демкин, Н.В. Меньшутина

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

khudeev.i.i@muctr.ru

Российская Федерация постоянно сталкивается с новыми вызовами и в сложившейся ситуации остро стоит вопрос импортозамещения технологий и развития отечественной промышленности для получения различных инновационных продуктов. Одним из путей создания новых высокотехнологичных производств является использование сверхкритических технологий. И для обоснованного перехода к таким технологиям необходимо показать их рентабельность, используя математическое и компьютерное моделирование.

На данный момент, существующие подходы по расчету себестоимости и других технико-экономических показателей продуктов, в основе производства которых лежат сверхкритические технологии, не учитывают все тонкости процесса. К ним можно отнести изменение физико-химических свойств при различных внешних условиях. В данной работе при расчете экономической составляющей учитываются такие изменения. По итогам работы был создан программный комплекс, который позволяет производить расчет процесса сверхкритической сушки, экономический расчет и технико-экономическую оптимизацию.

С помощью разработанного программного комплекса был произведен расчет сверхкритической сушки аэрогелей на основе диоксида кремния при различных параметрах процесса, проведена оценка влияния параметров процесса на себестоимость. Для выявления наиболее эффективных параметров процесса была проведена технико-экономическая оптимизация. Для оптимизации использовались различные методы поиска экстремумов такие, как метод сопряженных направлений и последовательного квадратичного программирования. В результате оптимизации процесса сверхкритической сушки себестоимость продукта на основе аэрогелей была снижена на 26.4 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева, прикладной научно-исследовательский проект молодых штатных работников РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» № ВИГ-2022-008

TECHNO-ECONOMIC OPTIMIZATION OF SUPERCRITICAL DRYING OF AEROGELS

I.I. Khudeev, K.M. Demkin, N.V. Menshutina

Mendeleev University of Chemistry Technology of Russia, Moscow

khudeev.i.i@muctr.ru

The Russian Federation is constantly faced with new challenges, and in the current situation, the issue of import substitution of technologies and the development of industry to obtain innovative products is acute. One of the ways to create new high-tech industries is the use of supercritical technologies. And for a reasonable transition to such technologies, it is necessary to show their profitability using mathematical and computer modeling.

At the moment, the existing approaches for calculating the cost of manufacturing and other techno-economic indicators of products based on supercritical technologies do not take into account all the details of the process. These include changes in physicochemical properties under various external conditions. In this paper, when calculating the economic component, such changes are considered. As a result of the work, a software package was created that allows you to calculate the process of supercritical drying, economic calculation and technical and economic optimization.

Using the developed software package, the supercritical drying of silica aerogels was calculated for various process parameters, and the influence of the process parameters on the cost was assessed. To identify the most effective process parameters, a techno-economic optimization was carried out. For optimization, various methods for finding extrema were used, such as the method of conjugate directions and sequential quadratic programming. As a result of the optimization of the supercritical drying process, the cost of manufacturing was reduced by 26.4%.

The work is performed in the framework of research project №. VIG-2022-008 of the development program «Priority-2030» of the Mendeleev University of Chemical Technology of Russia.