



Российская академия наук
ФАНО
Российский фонд фундаментальных исследований
ФГБУН Институт химии растворов РАН
ФГБУН Институт общей и неорганической химии РАН
ФГБУН Институт Фотонных Технологий ФНИЦ
«Кристаллография и фотоника» РАН
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
ЗАО «ШАГ»
Редакционная коллегия журнала
«Сверхкритические флюиды: теория и практика»

**IX Научно-практическая конференция
с международным участием
«Сверхкритические флюиды:
фундаментальные основы,
технологии, инновации»**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

9-14 октября 2017 г.

Краснодарский край, г. Сочи

Сочи-2017

ББК – 94.3
УДК – 54.1
Т29

ISBN – 978-5-4465-1576-9

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ



ИХР РАН

ИОНХ РАН

ФГБУН Институт химии растворов РАН

ФГБУН Институт общей и неорганической химии РАН



*ФГБУН Институт Фотонных Технологий
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника»
РАН*



*Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова*



ЗАО «ШАГ»



*Редакционная коллегия журнала
«Сверхкритические флюиды: теория и
практика»*

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА



*Российский фонд фундаментальных
исследований*

*Мероприятие проводится при финансовой
поддержке Российского фонда
фундаментальных исследований,
Проект № 17-03-20377*



Президиум Российской Академии Наук

ЗАО «ШАГ»



ФАНО России
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

ФАНО

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™

Waters GmbH

КОНФЕРЕНЦИЯ ПРОВОДИТСЯ ПОД ПРЕДСЕДАТЕЛЬСТВОМ:

В.В. Лунина, академика РАН, МГУ

*В.Я. Панченко, академика РАН, Институт Фотонных Технологий ФНИЦ
«Кристаллография и фотоника» РАН*

ЗАМЕСТИТЕЛИ ПРЕДСЕДАТЕЛЕЙ ОРГКОМИТЕТА:

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

*В.Н. Баграташвили, д.ф.-м.н., профессор, Институт Фотонных Технологий
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (Троицк, Москва)*

В.М. Новоторцев, академик РАН, ИОНХ РАН (Москва)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

И.М. Абдулагатов, проф, д.т.н., Институт физики ДНЦ РАН

М.А. Анисимов, профессор, д.х.н., Мэриленд (США)

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

В.М. Бузник, академик РАН, ИМЕТ РАН (Москва)

В.М. Валяшко, профессор, д.х.н., ИОНХ РАН (Москва)

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

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

А.М. Егоров, академик РАН, МГУ (Москва)

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

О.Н. Мартьянов, д.ф.-м.н ИК СО РАН (Новосибирск)

В.И. Минкин, академик РАН, ЮФУ (Ростов-на-Дону)

Н.В. Меньшутина, профессор, д.т.н., РХТУ (Москва)

Б.Ф. Мясоедов, академик РАН, ГЕОХИ РАН (Москва)

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

М. Поляков, профессор, Ноттингемский университет (Великобритания)

В.К. Попов, д.ф.-м.н., Институт Фотонных Технологий ФНИЦ

"Кристаллография и фотоника" РАН (Троицк, Москва)

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

М.Ю. Синев, д.х.н., ИХФ РАН (Москва)

И. Смирнова профессор Технический университет Гамбурга ТУНН (Германия)

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

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

В.В. Рябова, ИХР РАН (Иваново)

Н.А. Кожевникова, СКФ-ТП (Москва)

А.В. Черкасова, к.х.н., ИХФ РАН (Москва)

М.Г. Тарасевич, ЗАО «ШАГ», (Москва)

СЕКРЕТАРИАТ

Е.Н. Голубева, д.х.н., МГУ (Москва)

НАУЧНАЯ ПРОГРАММА

В научную программу IX Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации» включены: 5 пленарных лекций (40 мин), 6 ключевых лекций (30 мин), 30 устных докладов (20 мин), 23 устных доклада молодых ученых (10 мин), 57 стендовых докладов и 7 заочных докладов, рассматривающих широкий круг фундаментальных и прикладных вопросов, связанных с разработкой и применением сверхкритических технологий по направлениям:

- *Физические и физико-химические основы процессов в СКФ-средах*
- *Аналитические приложения, анализ и диагностика СКФ-сред*
- *Химические процессы в СКФ-средах*
- *Синтез, сепарация и очистка материалов (в т.ч. природных)*
- *Создание функциональных и композитных материалов:*
 - *Материалы для микро-, нано- и оптоэлектроники*
 - *Полимерные материалы широкого назначения*
 - *Материалы для биомедицины и фармации*
 - *Конструкционные материалы*
 - *Нанокompозитные, нанопористые и ультрадисперсные материалы, аэрогели*
 - *Высокоэнергетические материалы*
 - *Высокочистые материалы*
 - *Катализаторы*
- *Процессы с участием воды в суб- и сверхкритическом состоянии*
- *Социальные аспекты внедрения СКФ технологий, экология*
- *Образовательные программы и подготовка кадров*

В рамках конференции планируется проведение VIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем», Симпозиума «Сверхкритические флюидные технологии для биомедицины и фармации», а также круглого стола по образовательным программам в области СКФТ.

Рабочие языки конференции русский и английский.

PL-1

**RECENT ADVANCES IN RESEARCH AND DEVELOPMENT IN
SUPERCRITICAL FLUIDS IN EUROPE: NEW MATERIALS AND
PROCESSES**

Smirnova Irina

Hamburg University of Technology, Hamburg, Germany

irina.smirnova@tuhh.de

Supercritical fluids have a wide application spectrum, which includes both the established processes like decaffeination or extraction of biomass as well as the newly developed ones like tissue engineering or leather tanning. This contribution will focus on one hand on the supercritical fluid processes established or developing in the European industry and on the other hand on the recent research achievements in academia. Mainly the applications of supercritical carbon dioxide and supercritical or near-critical water will be covered. In case of supercritical carbon dioxide the main focus lies on the production of porous materials for life sciences and environmental engineering. Especially the production of organic porous materials (aerogels, foams) based on natural or renewable sources is rapidly developing in the recent decade. Here the scale up of the corresponding production processes from lab to the pilot scale will be discussed. Subsequently, the loading of the porous materials with active agents and their coatings will be presented. For instance potential use of cellulose aerogels as quantum dots carriers and a matrix for 3D screens is a young and fascinating topic.

Further, the use of hydrothermal processes for the biomass conversion and fractionation is of continuous interest, especially in scope of the second generation biorefineries. Hereby the simultaneous reaction and separation of the target products and byproducts is of importance. Generally, here the possible scale of the reactors can be a limiting factor for the further development. Different aspects of batch and continuous production will be critically discussed. Further on, the use of different by-products of biorefinery, as hydrolysates and lignin as precursors of the porous materials is exemplified.

**FINITE-SIZE EFFECT ON THE STRUCTURAL AND THERMODYNAMIC
PROPERTIES OF THE NEAR- AND SUPERCRITICAL NANOFLUIDS.
EXPERIMENT, THEORY, MODELING, AND TECHNOLOGICAL
APPLICATIONS**

Abdulagatov I.M.^{1,2}, Polikhronidi N.G.¹, Batyrova R.G.¹

¹*Institute of Physics of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Dagestan*

²*Dagestan State University, Makhachkala, Dagestan*

ilmutdina@gmail.com

Understanding of the effect of confinement (finite-size effect) on the structure and thermodynamic properties of near- and supercritical fluids in pores or dispersed media (nanofluids) with various surface geometry and materials is fundamental to the successful development and optimization of the variety technological processes. In many of these processes the supercritical fluids are confined in the finite-size media. Fundamental understanding of these technologically important applications of confined supercritical fluids and nanofluids might be substantially improved through molecular-based understanding the finite-size effect (confinement) on their structures and properties at supercritical conditions and minimize operating costs. Thermodynamic behavior of confined and bulk supercritical fluids is completely different. Unfortunately, we still do not yet have a sufficient understanding of the microscopic details of the finite-size effect on the structure and properties of supercritical fluids in confined geometries.

In the present presentation the thermodynamic (isochoric heat capacity, susceptibility, critical and phase transition temperatures) properties of nanofluids will be comprehensively studied experimentally as a function of various parameters: nanoparticle material, their size and shapes; presence of surface coating (nanoparticle surface modification); and concentration of nanoparticles. The measurements will be made using high -temperature and high-pressure nearly constant volume adiabatic calorimeter. The experimental results will be thoroughly interpreted by means of finite-size scaling theory of critical phenomena in order to significantly improve

molecular-scale understanding of the structure and properties of the supercritical nanofluids and the effects of structure of the interfacial fluid layer around nanoparticles on the critical behavior of nanofluids. Main goals of the presentation are:

1. Clearly understand on the molecular level of the main physical -chemical mechanism controlling the thermodynamic properties of the near- and supercritical nanofluids. Identify the physical-chemical nature of the relation between nanolayers structure and thermodynamic properties of solid-liquid nano-suspensions when base fluid in near- and supercritical condition;
2. Identify mechanism of the effect of nanoparticles characteristics and nanolayer structure around its (liquid/solid interface and transition zone), and the effects of nanoparticle clustering on the critical and supercritical phenomena in nanofluids;
3. Finite-size effect on the critical and supercritical phenomena, particularly on the finite-size scaling behavior of the isochoric heat capacity, susceptibility, and critical temperature of the nanofluid;

4. Experimental study of the finite-size scaling functions of heat capacity (g_{C_v}), susceptibility (g_χ) of nanofluids, which are defining their finite-size critical behavior. Heat capacity: $C_v = L_n^{\alpha/\nu} g_{C_v}(tL_n^{1/\nu})$; Susceptibility: $\chi = L_n^{\gamma/\nu} g_\chi(tL_n^{1/\nu})$, where L_n is the characteristic distance between the nanoparticles (depends on their concentration).

5. Experimental study of the finite-size effect on the critical and phase transition temperatures of the nanofluids, $T_c(L_n) = T_c(\infty)(1 + x_0 L_n^{-1/\nu})$.

In the present study 2-propanol was used as a base fluid and TiO₂ as a nanoparticles (15 nm in size). The measurements were made for concentrations of nanoparticles from 0 to 20 wt %. The effect of concentration (characteristic distance between the nanoparticles L_n) on the thermodynamic properties of the nanofluid has been studied.

The measurements of the isochoric heat capacity (C_v), PVTx properties, susceptibility (χ), order parameter ($\Delta\rho$), and the critical temperature for various

concentration of nanoparticles (for $L_n \ll \xi$, and $L_n \rightarrow \infty$ for pure 2-propanol) were performed. The measured results were used to determine of the universal finite-size scaling functions (bulk α_{bulk} and finite-size α_{FS} critical exponents) and the effect of distance L_n between nanoparticles on the properties of nanofluid near the critical point. We experimentally observed that the discontinuity that appears in the thermodynamic limit ($L_n \rightarrow \infty$) is smoothed for finite volumes ($L_n \ll \xi$). The crossover from bulk singular behavior ($L_n \rightarrow \infty$) of C_v and χ to finite-size behavior ($L_n \ll \xi$) was experimentally studied. In the finite-size systems (like nanofluids or porous media), the correlation length ξ is cut off as it approaches the system size L_n , so that the susceptibility χ and heat capacity C_v will also be cut off.

This work was supported by the Grants of Russian Found of Basic Research №16-08-00536 and №15-08-01030.

**СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ В
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СПИРТАХ: ПАРАМЕТРЫ СИНТЕЗА,
РЕАЛЬНАЯ/ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА**

Садыков В.^{1,2}, Эймоньер С.³, Анিকেев В.¹, Рожер А.-С.⁴

¹*Институт катализа им. Борескова, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

³*Университет Бордо, Пессак, F-33600, Франция*

⁴*Университет Страсбурга, Страсбург, F-67087, Франция*

sadykov@catalysis.ru

Технология непрерывного синтеза наноструктурированных материалов была первоначально разработана с использованием в качестве растворителя сверхкритической воды. Ее дальнейшее развитие связано с использованием и других жидкостей, в особенности спиртов. Например, зарождение и рост нанокристаллов CeO_2 были исследованы при 300°C и давлении 24.5 МПа в MeOH, EtOH, PrOH, i-PrOH, ButOH, PentOH и HexOH [1]. Было изучено влияние природы спирта на размер наночастиц оксида, их морфологию и свойства поверхности. Показано, что размер нанокристаллов CeO_2 может быть изменен в интервале 3–7 нм при переходе от метанола к гексанолу. На основе данных ИК-Фурье и ТГА-МС предложены механизмы взаимодействия спиртов с поверхностью CeO_2 с образованием алкоксидных и карбоксилатных комплексов. Обнаружена прямая корреляция между размером нанокристаллитов, покрытием поверхности спиртами и длиной их углеродной цепи [2]. Для наночастиц в метаноле поверхность полностью покрыта комплексами, что блокирует их рост. Для спиртов с более длинными молекулами стерические затруднения не позволяют достичь полного покрытия, так что рост частиц приводит к увеличению их размеров с длиной цепи. Термообработка при 500°C удаляет органические соединения с поверхности и приводит к спеканию порошков CeO_2 , также зависящему от типа спирта [3]. Так, образцы, синтезированные в ск-MeOH, EtOH и i-PrOH спекаются с

уменьшением удельной поверхности, в то время как полученные в BuOH, PentOH и HexOH сохраняют морфологию и форму частиц с увеличением удельной поверхности до $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Показано, что синтез в сверхкритических спиртах однофазных смешанных оксидов (перовскитов, шпинели MnFe_2O_4 и флюоритов Ce-Zr-O) возможен при условии добавления в растворы комплексонов (ацетилацетон, и др.).

На нанокристаллические смешанные оксиды $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($x=0.3-0.7$), синтезированные как в сверхкритических спиртах, так и модифицированным методом Пекини, был нанесен никель с использованием традиционного метода пропитки или в сверхкритических спиртах [4, 5]. Каталитические свойства этих нанокмозитов были исследованы в реакции углекислотной конверсии метана, и была установлена их зависимость от реальной структуры, свойств поверхности и подвижности/реакционной способности кислорода катализаторов. Высокая активность и устойчивость к зауглероживанию были продемонстрированы в случае однофазного оксидного носителя, состоящего из разупорядоченной t' фазы с высокой подвижностью и реакционной способностью кислорода. Некоторое обогащение поверхности носителя катионами Ce и сильное взаимодействие его с наночастицами никеля обеспечивают устойчивость этих катализаторов к спеканию при температурах до 800°C . Импульсные микрокалориметрические эксперименты показали, что механизм углекислотной конверсии метана на таких катализаторах описывается окислительно-восстановительной схемой с независимыми стадиями активации CH_4 на Ni, CO_2 – на восстановленных центрах носителя, сопряжение которых обеспечивается быстрой миграцией кислорода с носителя к наночастицам металла.

Авторы выражают благодарность за поддержку данной работы проекту NICE и контракту №14.616.21.0036 Министерства образования и науки России.

Литература

[1] C. Slostowski, S. Marre, O. Babot, T. Toupance, C. Aymonier, Near- and supercritical alcohols as solvents and surface modifiers for the continuous synthesis of cerium oxide nanoparticles, *Langmuir*, 28 (2012) 16656–16663.

- [2] B. Giroire, C. Slostowski, S. Marre, C. Aymonier, T. Aida, D. Hojo, N. Aoki, S. Takami, T. Aida, D. Hojo, N. Aoki, S. Takami, T. Adschiri, Tuning surface grafting density of CeO₂ nanocrystals with near- and supercritical solvent characteristics, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 (2016) 1727-1734.
- [3] C. Slostowski, S. Marre, O. Babot, T. Toupance, C. Aymonier, Effect of thermal treatment on the textural properties of CeO₂ powders synthesized in near- and supercritical alcohols, *Chem. Phys. Chem.*, 16 (2015) 3493 –3499.
- [4] M.Yu. Smirnova, S.N. Pavlova, Yu.N. Bespalko, V.I. Anikeev, V.A. Sadykov, et al., Synthesis of Ce_{1-x}Zr_xO₂ oxides in supercritical alcohols and based on them catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *Supercritical Fluids, Theory and Practice*, 12 (2017).1-14
- [5] V. A. Sadykov, M. N. Simonov, N. V. Mezentseva, A.-C. Roger, et. al., Ni-loaded nanocrystalline ceria-zirconia solid solutions prepared via modified Pechini route as stable to coking catalysts of CH₄ dry reforming, *Open Chem.*, 14 (2016) 363–376.

**SYNTHESIS OF COMPLEX OXIDES AND NANOCOMPOSITES IN
SUPERCRITICAL ALCOHOLS: SYNTHESIS PARAMETERS, THE
REAL/DEFECT STRUCTURE AND CATALYTIC PROPERTIES**

Sadykov V.^{1,2}, Aymonier C.³, Anikeev V.¹, Roger A.-C.⁴

¹*Borshkov Institute of catalysis, Novosibirsk*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk*

³*University of Bordeaux, ICMCB, UPR 9048, F-33600 Pessac, France*

⁴*University of Strasbourg, Strasbourg, F-67087, France*

sadykov@catalysis.ru

The continuous supercritical technology for the processing of nanostructured materials was first developed using supercritical water as solvent. Recently, it was extended to other fluids, especially alcohols. For instance, the nucleation and growth of CeO₂ nanocrystals was studied in seven different alcohols, MeOH, EtOH, PrOH, iPrOH, ButOH, PentOH, and HexOH (300°C, 24.5 MPa) [1]. The influence of the alcohol nature was investigated on CeO₂ nanocrystals (NCs) size, morphology, and surface properties. It was shown that the size of CeO₂ nanocrystals can be varied in the range of 3–7 nm using methanol or hexanol, respectively. Based on FTIR and TGA-MS studies mechanisms are proposed for the interaction of primary and secondary alcohols with CeO₂ surface yielding alkoxide and carboxylate species [2]. Almost full surface coverage was obtained for material produced in methanol, meaning that all active surface sites are blocked leading to a faster quenching of the growth step. For a longer alcohol chain, steric hindrance prevents a full surface coverage, so the growth of the particle remains possible. Since there is a gradual increase of steric hindrance with the alcohol chain length, a continuous increase of nanocrystal size was revealed. After thermal treatment at 500°C required to remove surface organic species, CeO₂ powders displayed different behaviors depending on the alcohol used in synthesis [3]. Cerium dioxide powders prepared in MeOH, EtOH and i-PrOH undergo sintering during treatment at 500°C, with a decrease of their specific surface area. Those synthesized in BuOH, PentOH and HexOH keep their

initial crystallite sizes and morphology and show a high specific surface area ($\sim 200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

Synthesis in supercritical alcohols of single phase mixed oxides such as perovskites, spinel MnFe_2O_4 and fluorites (Ce-Zr-O oxides) with a high homogeneity of spatial elements distribution within nanodomains was possible when a surfactant (acetylacetone, etc) was added into solution.

Nanocrystalline ceria-zirconia solid solutions $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($x=0.3-0.7$) synthesized in supercritical alcohols as well as by modified Pechini route were loaded by Ni via traditional impregnation or supporting Ni nanoparticles in supercritical alcohols [4, 5]. Catalytic properties of these nanocomposites in methane dry reforming were estimated, and their dependence on the real structure, surface properties and oxygen mobility and reactivity of these systems characterized by using unique combination of methods was elucidated. High activity and coking stability in concentrated feeds were demonstrated for these catalysts when fluorite-like support is comprised of single disordered t'' phase with a high oxygen mobility and reactivity required to prevent coking. Some surface enrichment by Ce cations along with strong interaction of Ni nanoparticles with support ensure stability of these catalysts to sintering at temperatures up to 800°C . Pulse microcalorimetric experiments revealed that mechanism of CH_4 dry reforming for these catalysts is described by redox scheme with independent stages of CH_4 activation on Ni, CO_2 –on reduced support sites, with their conjugation provided by fast oxygen migration from support to metal nanoparticles.

Support by NICE project and related contract №14.616.21.0036 of the Ministry of Education and Science of Russia is gratefully acknowledged.

References

- [1] C. Slostowski, S. Marre, O. Babot, T. Toupance, C. Aymonier, Near- and supercritical alcohols as solvents and surface modifiers for the continuous synthesis of cerium oxide nanoparticles, *Langmuir*, 28 (2012) 16656–16663.
- [2] B. Giroire, C. Slostowski, S. Marre, C. Aymonier, T. Aida, D. Hojo, N. Aoki, S. Takami, T. Aida, D. Hojo, N. Aoki, S. Takami, T. Adschiri, Tuning surface grafting

density of CeO₂ nanocrystals with near- and supercritical solvent characteristics, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 (2016) 1727-1734.

[3] C. Slostowski, S. Marre, O. Babot, T. Toupance, C. Aymonier, Effect of thermal treatment on the textural properties of CeO₂ powders synthesized in near- and supercritical alcohols, *Chem. Phys. Chem.*, 16 (2015) 3493–3499.

[4] M.Yu. Smirnova, S.N. Pavlova, Yu.N. Bepalko, V.I. Anikeev, V.A. Sadykov, et al., Synthesis of Ce_{1-x}Zr_xO₂ oxides in supercritical alcohols and based on them catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *Supercritical Fluids, Theory and Practice*, 12 (2017).1-14

[5] V.A. Sadykov, M.N. Simonov, N.V. Mezentseva, A.-C. Roger, et. al., Ni-loaded nanocrystalline ceria-zirconia solid solutions prepared via modified Pechini route as stable to coking catalysts of CH₄ dry reforming, *Open Chem.*, 14 (2016) 363–376.

ПЛ-4

КЛЕТОЧНО-ИНЖЕНЕРНЫЕ КОНСТРУКЦИИ В ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ И РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЕ

Севастьянов В.И.

*Федеральный научный центр трансплантологии и искусственных органов им.
акад. В.И. Шумакова" Минздрава России, Москва*

viksev@yandex.ru

Острейшей проблемой современной клинической трансплантологии является прогрессирующая нехватка донорских органов, которая, согласно прогнозам на ближайшие годы, будет только увеличиваться. Чрезвычайно актуальным остается поиск альтернативных способов компенсации функций поврежденных жизненно важных органов и тканей. В связи с этим, в последние годы основной акцент в решении этих проблем делается на созданииклеточно-инженерных конструкций для стимуляции процессов регенерации поврежденных тканей и для формирования ("выращивания") тканевых эквивалентов (тканеинженерных конструкций) таких органов, как сердце, легкие, почки, поджелудочная и щитовидная железы,печень и другие.

Существуют два основных подхода к созданию тканеинженерных конструкцийиз соответствующих клеточно-инженерных конструкций [1]. Первый связан с использованием специального устройства - биореактора, обеспечивающего необходимые условия для дифференциации и пролиферации клеток с последующим формированием функционально активных тканевых структур. Во втором подходе для формирования тканеинженерных конструкций в качестве биореактора используют непосредственно организм реципиента, которому имплантируют клеточно-инженерную конструкцию, по возможности, в поврежденные ткани или органы. При имплантации в область дефекта клеточно-инженерная конструкция может выполнять самостоятельную функцию (без формирования тканеинженерных конструкций), заключающуюся в стимуляции процессов регенерации поврежденных тканейс последующим восстановлением морфофункциональных свойств соответствующего органа [1, 2].

В докладе будет дан анализ состояния исследований в области тканевой инженерии и регенеративной медицины, включая технологии изготовления матриксов, клеточный состав клеточно-инженерных конструкций, способы улучшения их биосовместимых и функциональных свойств, в том числе с использованием сверхкритических флюидов. В качестве примеров представлены результаты работ по созданию и оценке биологических свойств инъекционных форм клеточно-инженерных конструкций для регенерации суставного хряща, печени и поджелудочной железы. Для доказательства *in vivo* функциональной эффективности разработанных клеточно-инженерных конструкций привлекались соответствующие экспериментальные модели остеоартроза, хронической печеночной недостаточности и сахарного диабета 1 типа [1-6]. Отличительной чертой имплантируемых клеточно-инженерных конструкций для регенерации суставного хряща, печени и поджелудочной железы является их ярко выраженные регенераторные свойства, способствующие восстановлению морфофункциональных свойств поврежденных тканевых структур. Прогресс в области тканевой инженерии и регенеративной медицины, наблюдаемый в последнее десятилетие, дает основание надеяться на появление в клинической практике эффективных способов компенсации функций поврежденных жизненно важных органов и тканей как альтернативу трансплантации донорских органов.

Литература

1. Севастьянов В.И. Клеточно-инженерные конструкции в тканевой инженерии и регенеративной медицине. Вестник трансплантологии и искусственных органов, 2015; XVII (2): 127-130.
2. Севастьянов В.И., Духина Г.А., Григорьев А.М. и др. Функциональная эффективность биомедицинского клеточного продукта для регенерации суставного хряща (экспериментальная модель остеоартроза). Вестник трансплантологии и искусственных органов, 2015; XVII (1): 86-96.
3. Готье С.В., Шагидулин М.Ю., Онищенко Н.А. и др. Коррекция хронической печеночной недостаточности при трансплантации клеток печени в виде

суспензии и клеточно-инженерных конструкций (экспериментальное исследование). Вестник РАМН, 2013; 4: 44-51.

4. Surguchenko V.A., Ponomareva A.S., Kirsanova L.A., etc. The cell-engineered construct of cartilage on the basis of biopolymer hydrogel matrix and human adipose tissue-derived mesenchymal stromal cells (in vitro study) .J. Biomed. Mat. Soc. Part A, 2015; 103(2): 463-470.

5. Басок Ю.Б., Севастьянов В.И. Технологии тканевой инженерии и регенеративной медицины в лечении дефектов хрящевой ткани суставов. Вестник трансплантологии и искусственных органов 2016; XVIII(4): 102-122.

6. Скалецкая Г.Н., Скалецкий Н.Н., Севастьянов В.И. Перспективы применения тканеинженерных конструкций поджелудочной железы в лечении сахарного диабета 1 типа. Вестник трансплантологии и искусственных органов, 2016; XVIII (4):133-145.

**TISSUE-ENGINEERED CONSTRUCTS IN TISSUE ENGINEERING AND
REGENERATIVE MEDICINE**

Sevastianov V.I.

*Academician V.I. Schumakov Federal Research Center of Transplantology and
Artificial Organs, Ministry of Health of the Russian Federation, Moscow*

viksev@yandex.ru

The most pressing issue of the modern clinical transplantology is the progressive lack of donor organs which, according to the short-term prognoses, will only increase. The search for alternative methods of compensation of damaged vital organ and tissue functions remains extremely urgent. Thus, lately in order to resolve those issues, mainly cell-engineered constructs are used for stimulation of regenerative processes of damaged tissue and for formation (“growth”) of tissue equivalents (tissue-engineered constructs) of such organs as heart, lungs, kidneys, pancreas, thyroid, liver, and others.

There are two basic approaches to the creation of tissue-engineered constructs from corresponding cell-engineered constructs [1]. The first one involves the use of a special device – a bioreactor which provides the conditions necessary for cell differentiation and proliferation with the subsequent use of functionally active tissue structures. The second approach to the formation of tissue-engineered constructs includes the use of a recipient’s body directly as a bioreactor where cell-engineered construct is implanted, into damaged tissues or organs if possible. Following implantation into the damaged area, a cell-engineered construct may fulfill an independent function (without formation of tissue-engineered constructs) which involves the stimulation of regenerative processes in damaged tissues with the subsequent reconstruction of morphofunctional properties of a corresponding organ [1, 2].

This paper will analyze the current state of studies in the field of tissue engineering and regenerative medicine, including technologies of matrix manufacturing, cell content of cell-engineered constructs, methods of improvement of their biocompatible and functional properties including the use of supercritical fluids. As

examples, the results of studies are presented which investigated the creation and evaluation of biological properties of injective forms of cell-engineered constructs for the regeneration of articular cartilage, liver, and pancreas. In order to prove in vivo functional effectiveness of cell-engineered constructs developed, the corresponding experimental models of osteoarthritis, chronic liver failure, and type 1 diabetes were used [1-6]. The distinguishing feature of implantable cell-engineered constructs for the regeneration of articular cartilage, liver, and pancreas is their pronounced regenerative properties aiding in reconstruction of morphofunctional characteristics of damaged tissue structures. The progress in the field of tissue engineering and regenerative medicine, observed over the past decade, allows to hope for the emergence in clinical practice of effective methods of compensation of functions of damaged vital organs and tissues as an alternative to the donor organ transplantation.

References

1. Sevastianov V.I. The cell-engineered constructs in tissue engineering and regenerative medicine. // Russian Journal of Transplantology and Artificial Organs 2015; XVII (2): 127-130.
2. Sevastianov V.I., Dukhina G.A., Grigoriev A.M. et al. The functional effectiveness of a cell-engineered construct for the regeneration of articular cartilage. // Russian Journal of Transplantology and Artificial Organs 2015; XVII (1): 86-96.
3. Gautier S.V., Shagidulin M.Ju., Onishhenko N.A. et al. Correction of chronic liver failure in the transplantation of liver cells in suspension and cellular engineering (experimental study). //Vestnik RAMS 2013; 4: 44–51.
4. Surguchenko V.A., Ponomareva A.S., Kirsanova L.A., et al. The cell-engineered construct of cartilage on the basis of biopolymer hydrogel matrix and human adipose tissue-derived mesenchymal stromal cells (in vitro study) //J. Biomed. Mat. Soc. Part A 2015; 103(2): 463-470.
5. Basok Yu.B., Sevastianov V.I. Tissue engineering and regenerative medicine technologies in the treatment of articular cartilage defects // Russian Journal of Transplantology and Artificial Organs 2016; 18(4): 102-122.

6. Skaletskaya G.N., Skaletskiy N.N., Sevastianov V.I. Prospects of application of tissue-engineered pancreatic constructs in the treatment of type 1 diabetes. // Russian Journal of Transplantology and Artificial Organs 2016; XVIII (4):133-145.

NOVEL AND RENEWABLE POLYMERIC MATERIALS; A
SUPERCRITICAL APPROACH

Howdle S.M.

School of Chemistry, University of Nottingham, Nottingham UK NG7 2RD

Steve.Howdle@nottingham.ac.uk

We have exploited the low viscosity and high diffusivity of scCO₂ to create a highly efficient and reversible plasticizer. We have utilised high pressure rheology techniques to measure the effect of scCO₂ on polymer melts and we have then lowered the viscosity of growing polymer melts to enhance the progress of both polycondensation and ring opening polymerisations.

The plasticization also ensures that the reactions can thus be performed at ca. 40°C; much lower temperatures than is possible under conventional operating conditions. In some cases, these lower temperature operating conditions have opened up the opportunity to use enzymatic catalysts to yield new polymeric materials.

We will report on polymers that are synthesized from renewable resources such as sorbitol, lactide, ε-caprolactone and other materials that have been derived directly from nature including sources such as tree bark and oils from waste seeds.

Finally we will report on new approaches to nanostructured materials prepared directly in scCO₂ using dispersion polymerisation techniques.

1. Goddard, A. R.; Perez-Nieto, S.; Passos, T. M.; Quilty, B.; Carmichael, K.; Irvine, D. J.; Howdle, S. M., Controlled polymerisation and purification of branched poly(lactic acid) surfactants in supercritical carbon dioxide. *Green Chemistry* **2016**, *18*, 4772 - 4786.
2. Thomsett, M. R.; Storr, T. E.; Monaghan, O. R.; Stockman, R. A.; Howdle, S. M., Progress in the synthesis of sustainable polymers from terpenes and terpenoids. *Green Materials* **2016**, *4* (3), 115-134.
3. Sainz, M. F.; Souto, J. A.; Regentova, D.; Johansson, M. K. G.; Timhagen, S. T.; Irvine, D. J.; Buijssen, P.; Koning, C. E.; Stockman, R. A.; Howdle, S. M., A facile and green route to terpene derived acrylate and methacrylate monomers and simple

free radical polymerisation to yield new renewable polymers and coatings. *Polymer Chemistry* **2016**, 7 (16), 2882-2887.

4. Curia, S.; De Focatiis, D. S. A.; Howdle, S. M., High-pressure rheological analysis of CO₂-induced melting point depression and viscosity reduction for poly(ϵ -caprolactone). *Polymer* **2015** 69, 17-24.

5. Curia, S.; Barclay, A. F.; Torron, S.; Johansson, M.; Howdle, S. M., Green process for green materials: viable low-temperature lipase-catalysed synthesis of renewable telechelics in supercritical CO₂. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2015**, 373 (2057).

КЛ-1

**ФЛУКТУАЦИОННАЯ ДИНАМИКА В МОДЕЛЬНЫХ
ПЕНОПОДОБНЫХ СРЕДАХ И СКФ-СИНТЕЗИРУЕМЫХ
ВЫСОКОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ**

Зимняков Д.А.^{1,2}, Самойлов Л.В.¹, Ювченко С.А.¹, Исаева А.А.¹, Исаева Е.А.¹,
Ушакова О.В.¹

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

²*Институт проблем точной механики и управления Российской академии наук,
Саратов*

zimnykov@mail.ru

Синтез высокопористых биорастворимых полимерных матриц с использованием сверхкритических и субкритических флюидных технологий является перспективным направлением создания функциональных материалов для современной тканевой инженерии и регенеративной медицины. Одним из возможных подходов к подобному синтезу является растворение биосовместимых полимеров (например, полилактоидов) в субкритическом или сверхкритическом флюиде с последующим вспениванием раствора в результате уменьшения давления в реакторе. Структурные характеристики формируемых подобным образом матриц (функции распределения размера и толщины стенок пор, степень их связности) определяются начальными параметрами процесса (давлением и температурой в реакторе) и сценарием сброса давления. Разработка методов анализа динамики формирования и развития структуры высокопористых матриц в процессе вспенивания обеспечит возможность управления структурными и функциональными характеристиками синтезируемых материалов. С другой стороны, теоретические и экспериментальные исследования кинетики подобных процессов дадут определенный вклад в физику неравновесных систем.

В данной работе представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований флуктуационной динамики высокопористых пеноподобных структур, формируемых из растворов полилактоидов в

субкритическом/сверхкритическом диоксиде углерода при сбросе давления в реакторе. Экспериментальные исследования проводились с использованием методов спекл-коррелометрии полного поля, спектроскопии диффузного пропускания и видеорегистрации структуры поверхностей вспениваемых матриц в оптической ячейке высокого давления. Также для сравнения исследовались образцы модельной вспененной среды (Gillette shaving foam) в процессе их старения (foam coarsening). Несмотря на существенные различия в физико-химических характеристиках формируемых полимерных матриц и модельной среды и в характерных временах формирования их структур, обе системы демонстрируют универсальное поведение в части затухания флуктуационной динамики по мере развития и стабилизации структуры пены. Анализируемая в спекл-корреляционных экспериментах и с использованием видеорегистрации флуктуационная динамика пеноподобных веществ обусловлена локальными перестройками структуры (bubble rearrangements, [1,2]). Разработана феноменологическая модель, в рамках которой регистрируемые в эксперименте макроскопические характеристики системы (в частности, время корреляции флуктуаций интенсивности лазерного излучения, многократно рассеянного в зондируемом объеме среды) на различных стадиях формирования структуры поставлены в соответствие характеристикам потока элементарных событий – локальных перестроек структуры. К числу таких характеристик относятся длительность событий и частота их появлений в единичном объеме среды. На начальных стадиях поток событий является квазинепрерывным с их высокой объемной плотностью и коррелированностью отдельных событий, в то время как на стадии стабилизации структуры поток является дискретным процессом, а отдельные события имеют выраженный лавиноподобный (avalanche) характер. На основе полученных экспериментальных данных проведен анализ скейлингового поведения параметров разработанной модели в зависимости от отстройки структурных характеристик исследуемых систем от равновесных значений и установлены соответствующие значения критических индексов, характеризующих поведение систем при малых отстройках.

Полученные результаты использованы при разработке спекл-корреляционного метода мониторинга формирования структуры высокопористых полимерных матриц для тканевой инженерии и регенеративной медицины в сверхкритических/субкритических средах.

[1] A.S. Gittings and D.J. Durian, “Statistics of bubble rearrangement dynamics in a coarsening foam,” *Physical Review E* 78, 066313-1 - 066313-8 (2008).

[2] M.L. Merrer, S. Cohen-Addad, and R. Höhler, “Duration of bubble rearrangements in a coarsening foam probed by time-resolved diffusing-wave spectroscopy: Impact of interfacial rigidity,” *Physical Review E* 88, 022303-1 - 022303-14 (2013).

KL-1

**FLUCTUATION DYNAMICS IN PHANTOM FOAM-LIKE MEDIA AND
SCF-SYTHESIZED HIGH-POROUS MATERIALS**

Zimnyakov D.A.^{1,2}, Samoilov L.V.¹, Yuvchenko S.A.¹, Isaeva A.A.¹, Isaeva E.A.¹,
Ushakova O.V.¹

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

² *Institute of Precision Mechanics and Control of the RAS, Saratov*

zimnykov@mail.ru

Synthesis of high-porous bioresorbable polymeric matrices using the supercritical and subcritical fluidic technologies is the promising technique for creation of functional materials for the modern tissue engineering and regenerative medicine. One of possible approaches to such synthesis is the solution of bioresorbable polymers (for example, polylactides) in a subcritical or supercritical fluid and the follow-up foaming of the solution using the reactor depressurization. The structural properties of synthesized matrices (the probability density functions of the pore size and wall thickness, the degree of pore connectivity) are determined by the initial conditions (the pressure and temperature in the reactor) and by the depressurization scenario. The development of methods for analysis of the dynamics of the matrix structure formation and evolution in the course of foaming will provide the possibility to control the structural and functional properties of the matrices during the synthesis. Moreover, the theoretical and experimental studies of the kinetics of such processes will contribute to the physics of non-equilibrium systems.

We present in this work the results of theoretical and experimental studies of the fluctuation dynamics of high-porous foam-like structures formed from the polylactide solutions in supercritical/subcritical carbon dioxide under the depressurization. Experimental studies were carried out using the full-field speckle correlometry, the diffuse transmittance spectroscopy, and the video recording of the surfaces of foamed matrices in the high-pressure optical cell. Also, we studied for the comparison the model foam samples (Gillette shaving foam) in the course of their coarsening. Despite the significant differences in the physical and chemical properties of synthesized polymeric matrices and phantom foams as well as in the characteristic

times of structure formation, both systems exhibit the universal behavior in the part of the fluctuation dynamics decay during the formation and stabilization of the foam structure. The fluctuation dynamics of foam-like structures analyzed using speckle correlation and video recording techniques is caused by the local structure transformations (the bubble rearrangements, [1,2]). It was developed the phenomenological model, which establishes the relationship between the experimentally obtained macroscopic parameters of the system (particularly, the correlation time of intensity fluctuations of the laser light multiple scattered in the probed volume) and the properties of the flow of elementary events – the local rearrangements of the structure. These properties are the event durations and the rate of their appearances in the unit volume of the system. At the initial stages the flow of events can be considered as the quasi-continuous process characterized by the high volume density of single events and their correlation behavior, whereas at the stabilization stage the process has the expressed discrete character and the single events exhibit the avalanche-like behavior. Using the obtained experimental data, we analyzed the scaling behavior of the model parameters in the dependence on the detuning of the structural parameters of examined systems from the equilibrium values. The corresponding values of the critical indices characterizing the near-equilibrium behavior of the systems were evaluated.

The obtained results were used in the development of the speckle-correlation technique for the monitoring of supercritical/subcritical formation of the structure of high-porous polymeric matrices for the tissue engineering and the regenerative medicine.

[1] A.S. Gittings and D.J. Durian, “Statistics of bubble rearrangement dynamics in a coarsening foam,” *Physical Review E* 78, 066313-1 - 066313-8 (2008).

[2] M.L. Merrer, S. Cohen-Addad, and R. Höhler, “Duration of bubble rearrangements in a coarsening foam probed by time-resolved diffusing-wave spectroscopy: Impact of interfacial rigidity,” *Physical Review E* 88, 022303-1 - 022303-14 (2013).

КЛ-2

**НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ И МОДИФИКАЦИИ
НИТРОСОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУБ- И
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ**

Злотин С.Г., Кучуров И.В., Жарков М.Н., Филатова Е.В., Турова О.В.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
Москва*

zlotin@ioc.ac.ru

Диоксид углерода и низшие фторуглеводороды (C₁-C₂) в суб- и сверхкритическом (ск) состоянии являются доступными и экологичными реакционными средами для процессов нитрования. Наиболее перспективно их применение в сочетании нитрующими системами на основе пятиоксида азота, которые не образуют побочных продуктов, наносящих ущерб окружающей среде (серно-азотные смеси). В предложенных условиях эффективно протекают реакции С-, N-, и O-нитрования. Соединения, содержащие одну или несколько гидроксильных групп, в том числе полимерные (целлюлоза), образуют нитроэфиры (полинитроэфиры), а N,N-диалкиламида и алкильные производные уретана, оксамида и мочевины – вторичные нитрамины (нитраматы). Применение инертных к действию пятиоксида азота и аммиака фторуглеводородов позволило реализовать в их среде однореакторные синтезы первичных нитраминов, включающие реакции нитрования и аммонолиза продуктов нитрования [1,2]. Предложенный метод значительно безопаснее известных, так как он исключает контакт оператора с взрывоопасными промежуточными нитросоединениями. Кроме того, в реакциях не образуются трудно утилизируемые сернокислотные отходы (зеленая химия). В прикладном плане они создают принципиально новую универсальную платформу для получения практически важных нитросоединений, в том числе используемых в качестве компонентов энергоемких составов, химических средств защиты растений и лекарственных препаратов (технологии двойного назначения).

Перспективными для фармакологии являются и впервые осуществленные нами каталитические асимметрические синтезы (в том числе, каскадные) С-

нитросоединений из α -нитроолефинов и C-, P- или N-нуклеофилов в среде суб- или ск- CO_2 . Эти реакции отличаются высокой энантиоселективностью (до 99%) и позволяют в одну стадию получать аналоги природных алкалоидов и прекурсоры лекарств для лечения болезней нервной и сердечно-сосудистой систем [3]. Разработанный метод открывает путь к созданию экологически чистых технологий получения энантиомерно чистых активных ингредиентов таких лекарств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-50-00126).

Литература:

1. M.N. Zharkov, I.V. Kuchurov, I.V. Fomenkov, V.A. Tartakovsky, I.V. Fedyanin, S.G. Zlotin, *Synthesis*, **2017**, *49*, 1103.
2. М.Н. Жарков, И.В. Кучуров, И.В. Фоменков, С.Г. Злотин, Патент РФ №2610282, **2017**.
3. E.V. Filatova, O.V. Turova, I.V. Kuchurov, A.A. Kostenko, A.G. Nigmatov, S.G. Zlotin, *J. Supercrit. Fluids*, **2016**, *109*, 35.

**NEW APPROACHES TO SYNTHESIZING AND MODIFYING
NITROCOMPOUNDS BY USING SUB- AND SUPERCRITICAL FLUIDS**

Zlotin S.G., Kuchurov B.V., Zharkov M.N., Filatova E.V., Turova O.V.

Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow

zlotin@ioc.ac.ru

Carbon dioxide and lower fluorohydrocarbons (C₁-C₂) in sub- and supercritical (sc) states are available and environmentally friendly reaction media for nitration. They have the best prospects when used in combination with nitrating systems that are based on nitrogen pentoxide and do not have by-products harmful to the environment (sulfur-nitrogen mixtures). In these conditions the reactions of C-, N- and O-nitration are efficient. Compounds containing one or several hydroxyl- groups including polymer ones (cellulose) form nitrate esters (polynitrate esters), and N,N-dialkylamides and alkyl derivatives of urethane, oxamide and urea form secondary nitramines (nitramides). By using fluorohydrocarbons inert to the action of nitrogen pentoxide and ammonia, we managed to realize one-reaction synthesis of primary nitramines in their medium including nitration and nitration products ammonolysis [1,2]. The proposed method is much safer than the known ones as it excludes an operator's contact with explosive intermediate nitrocompounds. Besides, reactions do not produce sulfuric acid waste that is difficult to utilize (green chemistry). In practical terms, they create a conceptually new universal platform for obtaining practically important nitrocompounds including those used as components of energy-intensive compositions, crop-protection chemicals and medicinal drugs (dual technologies).

The catalytic asymmetric synthesis reactions (including cascade ones) of C-nitrocompounds from α -nitroolefines and C-, P- or N-nucleophiles realized by us for the first time in sub- and supercritical CO₂ media are also pharmacologically promising. These reactions are characterized by high enantioselectivity (up to 99%) and allow obtaining analogues of natural alkaloids and drug precursors for treating diseases of the nervous and cardiovascular systems in one stage [3]. The developed

method opens opportunities to creating environmentally clean technologies of obtaining enantiopure active ingredients of such drugs.

The research was financially supported by the Russian Science Foundation (project No. 14-50-00126).

References:

1. M.N. Zharkov, I.V. Kuchurov, I.V. Fomenkov, V.A. Tartakovsky, I.V. Fedyanin, S.G. Zlotin, *Synthesis*, **2017**, *49*, 1103.
2. M.N. Zharkov, I.V. Kuchurov, I.V. Fomenkov, S.G. Zlotin, RF Patent No. 2610282, 2017.
3. E.V. Filatova, O.V. Turova, I.V. Kuchurov, A.A. Kostenko, A.G. Nigmatov, S.G. Zlotin, *J. Supercrit. Fluids*, **2016**, *109*, 35.

ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ В СК CO₂ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ОДНОСТАДИЙНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЭРОГЕЛЕЙ

Пряхина Т.А.¹, Эльманович И.В.^{1,2}, Галлямов М.О.^{1,2}, Музафаров А.М.¹

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук, Москва

²Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

glm@spm.phys.msu.ru

Аэросиликагели – это материалы с уникальными свойствами, обусловленными их высокой пористостью. Низкая теплопроводность аэрогелей делает их перспективными теплоизоляционными материалами. Аэросиликагели с гидрофобными функциональными группами в их составе могут также быть эффективно использованы как абсорбенты в процессах очистки водоемов от углеводородных загрязнений.

В настоящее время исследование аэрогелей на основе кремнийорганических соединений сосредоточены на поисках путей увеличения механической прочности и гибкости данных материалов, с сохранением присущих им низкой плотности и теплопроводности [1]. Зачастую результатом таких исследований становятся сложные, многостадийные и дорогостоящие методики приготовления аэрогелей.

В 2015 году F. Zou с коллегами предложили в качестве простого одностадийного способа получения аэрогелей гидросилилирование модифицированных поддиметилсилоксанов в сверхкритическом CO₂ [2]. В настоящем докладе мы представляем систематическое изучение идеи получения сверхгидрофобных, гибких и механически устойчивых аэрогелей методом гидросилилирования.

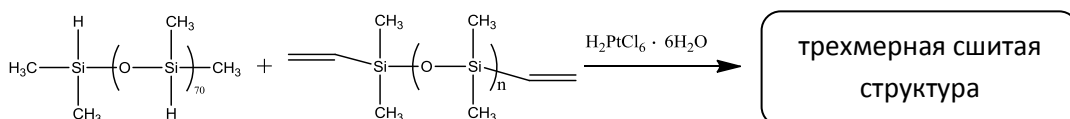


Рис. 1. Схема получения аэросиликагеля гидросилилированием в ск CO₂.

Общая схема исследуемого способа получения аэросиликагеля представлена на рисунке выше. В работе будут представлены данные о влиянии температуры и давления сверхкритической среды, интенсивности перемешивания и длины дивинильного компонента на характеристики получаемых аэрогелей.

В частности, было показано, что, меняя параметры синтеза, можно получать материалы с различной морфологией – от дисперсных микрогранул до монолитных гелей с плотностью в диапазоне от 0,13 до 0,28 г/мл. Наличие в структуре геля гидрофобных CH_3 -групп обеспечивает получаемому материалу сверхгидрофобные свойства со значениями краевых углов с каплей воды более 150° . При этом полученные аэросиликагели являются олеофильными и впитывают органические растворители, в частности толуол. Один грамм аэрогеля способен поглотить от 5 до 8 г. толуола.

Важной характеристикой материалов является также их механическая стабильность – полученные гидросилилированием аэросиликагели представляют собой упругую, равномерную, хорошо зашитую сетку. При этом процесс их получения является простым и одностадийным. Таким образом, исследованный в работе способ получения аэросиликагелей представляет как безусловный научный, так и большой практический интерес.

Авторы благодарны Российскому Научному Фонду за финансовую поддержку (проект РНФ №14-23-00231).

Литература:

1. Maleki, H., Duraes, L. & Portugal, A. An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies. *J. Non. Cryst. Solids* 385, 55–74 (2014).
2. Zou, F., Peng, L., Fu, W., Zhang, J. & Li, Z. Flexible superhydrophobic polysiloxane aerogels for oil–water separation via one-pot synthesis in supercritical CO_2 . *RSC Adv.* 5, 76346–76351 (2015).

HYDROSILYLATION IN SC CO₂ AS A PROMISING ONE-STEP PROCESS OF AEROGELS SYNTHESIS

Pryakhina T.A.¹, Elmanovich I.V.^{1,2}, Gallyamov M.O.^{1,2}, Muzafarov A.M.¹

¹*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow*

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

glm@spm.phys.msu.ru

Aerosilicagels are materials with unique properties derived from their high porosity. Low thermal conductivity of aerogels makes them rather promising thermal insulating materials. Aerosilicagels with hydrophobic functional groups in their structure can be effectively used as sorbents in the process of purification of water from hydrocarbon contaminations.

Nowadays, the silicon-organic aerogels research is focused mainly on developing new synthetic routes to improve mechanical properties and flexibility of these materials, while preserving their intrinsic low density and thermal conductivity [1]. This often results in multi-step, complicated and expensive processes of aerogel synthesis.

In 2015 Zou et al. presented a paper with a novel approach to a one-pot synthesis of aerogels in supercritical CO₂ [2]. In the present work we systematically study the synthesis of superhydrophobic, elastic and mechanically stable aerogels via hydrosilylation technique.

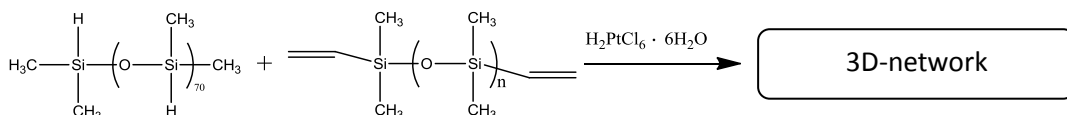


Fig. 1. Reaction scheme of aerosilicagel synthesis via hydrosilylation in sc CO₂.

The general scheme of the studied approach of aerosilicagel synthesis is presented in the Fig. 1 above. In this work we present the data on the dependence of the obtained aerogels characteristics on the pressure and temperature of supercritical medium, stirring parameters as well as the length of a divinyl component.

In particular, we demonstrate that varying synthesis parameters one can obtain materials with different morphologies, i.e., from dispersed micro granules to monolithic gels, with densities varying from 0.13 to 0.28 g/ml. The presence of hydrophobic CH₃-groups in the gels structure ensures that the obtained material is hydrophobic with water contact angles over 150°. Moreover, the obtained aerosilicagels are oleo-phillic and thus capable of absorbing organic solvents. One gram of the obtained aerogel absorbs from 5 to 8 grams of toluene.

An important characteristic of these materials is their mechanical stability, particularly, the aerosilicagels synthesized via hydrosilylation route are elastic, uniform networks. Yet, the synthesis process is a simple and single-step one. Thus, the approach to aerosilicagel synthesis studied in this work is of both an obvious academic and economic interest.

Authors are grateful to the Russian Scientific Foundation for the financial support of the project (RSF project №14-23-00231)

References:

1. Maleki, H., Duraes, L. & Portugal, A. An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies. *J. Non. Cryst. Solids* 385, 55–74 (2014).
2. Zou, F., Peng, L., Fu, W., Zhang, J. & Li, Z. Flexible superhydrophobic polysiloxane aerogels for oil–water separation via one-pot synthesis in supercritical CO₂. *RSC Adv.* 5, 76346–76351 (2015).

КЛ-4

**РАЗВИТИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ
IN SITU ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ
УСЛОВИЯХ**

Мартьянов О.Н., Казарян С.Г., Трухан С.Н., Чибиряев А.М.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

oleg@catalysis.ru

Истощение мировых запасов легкого углеводородного сырья заставляет крупные компании все больше внимания обращать на развитие технологий извлечения и переработки тяжелых углеводородов. Такие системы являются сложными многокомпонентными дисперсными системами, добыча и переработка которых подразумевают создание и использование гетерогенных процессов, будь то, например, процессы извлечения тяжёлых нефтей с большим содержанием смол и асфальтенов или их последующая переработка с помощью высокотемпературных каталитических процессов. Стремительное развитие техники, появление новых материалов и совершенствование инженерных решений постепенно приводит к доступности и экономической привлекательности процессов, реализуемых при повышенных температурах и давлениях. Как результат, процессы нефтедобычи, нефтепереработки и нефтехимии де факто все чаще реализуются с использованием сверхкритических флюидов (СКФ).

В настоящее время крупные компании тратят большие ресурсы на исследование и разработку процессов, при повышенных давлениях и температурах. Например, среди гетерогенных процессов, исследованных и/или реализованных в промышленности с использованием суб- и сверхкритических флюидов, можно встретить реакции каталитического гидрирования [1]; полного и парциального окисления [2, 3]; алкилирования, образования С-С и активации С-Н связей [4, 5]; изомеризации, аминирования, карбонилирования, гидроформилирования, синтеза Фишера-Тропша и др. [6]; методы синтеза различных функциональных материалов [7-10]; а также процессы,

направленные на извлечение [11-13] и переработку тяжелых ископаемых углеводородов [14-16].

Успех в каждом из вышеперечисленных направлений становится возможным благодаря уникальной комбинации физико-химических свойств, характерных для СКФ: низкой вязкости, улучшенному массо- и теплообмену, большой скорости диффузии, отсутствию ограничений, связанных с массообменом на межфазных границах, повышению растворимости газов и т. д. Однако, не подвергая сомнению справедливость данного утверждения, приходится констатировать, что часто анализ указанных усредненных характеристик флюидов не дает возможность предсказывать их поведение в условиях гетерогенных процессов. Дело в том, что при переходе в суб- и сверхкритические условия происходит, прежде всего, изменение характера локальных межмолекулярных взаимодействий, что, в конечном счете, и приводит к уникальным интегральным характеристикам СКФ. К сожалению, несмотря на огромный объем экспериментальных данных о поведении сверхкритических флюидов и, казалось бы, интуитивно понятные свойства СКФ, приходится констатировать, что особенности межмолекулярных взаимодействий в суб- и сверхкритических средах на атомно-молекулярном уровне в условиях гетерогенности протекающих процессов далеки от ясности: существующие представления носят достаточно ограниченный характер и имеют слабую предсказательную силу.

Адекватное и эффективное применение сверхкритических сред в гетерогенных процессах требует внимания не только к состоянию сверхкритического флюида, но и к поведению и эволюции других компонентов гетерогенной системы, которые могут претерпевать значительные изменения под действием реакционной среды. В частности, стабильность и возможная химическая трансформация твердой фазы в суб- и сверхкритических условиях могут определяться не только и столько температурой и давлением, сколько локальной концентрацией реагентов. Изменение локальной концентрации реагентов вблизи межфазной границы может приводить к существенным изменениям констант скоростей элементарных реакций, оказывая влияние на

селективность процесса, или даже к потере фазовой стабильности гетерогенной системы, содержащей наночастицы дисперсной фазы [17-19].

Настоящий доклад посвящен развитию и применению инструментальных методов *insitu* для исследования физико-химических процессов, происходящих в суб- и сверхкритических условиях. Особое внимание уделено развитию и применению методов электронного спинового резонанса (ЭПР, ФМР) [20-22] и ИК-Фурье спектроскопии в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с матричным детектированием [23, 24] в режиме *insitu* для исследования эффектов локального концентрирования, как характеристике, которая часто определяет поведение и свойства системы в сверхкритических условиях. Обсуждаются сольватационные эффекты и эффекты локального концентрирования в присутствии твердой поверхности, которые могут существенно усложнять каталитические реакции, стирая грань между гетерогенным и гомогенным характером процесса [25, 26]. Возможности развитых инструментальных методов и подходов продемонстрированы также на примере изучения процессов агрегации асфальтенов в тяжелых нефтях при повышенных температурах и давлениях [27-30] и в присутствии флокулянта, находящегося в сверхкритическом состоянии [31, 32].

Представленные результаты получены частично при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-19-00119).

1. Moret S., Dyson P.J., Laurency G. Nature Communication 2014, 5, 4017.
2. Han X., Poliakoff M. Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 1428.
3. Zhang S., Zhang Z., Zhao R., Gu J., Liu J., Örmeci B., Zhang J. Chem. Engineering Com. 2017, 204, 265.
4. Bonrath W., Netscher T. Applied Catalysis A: General 280 (2005) 55–73
5. Olmos A., Asensio G., Pérez P.J. ACS Catalysis 2016, 6, 4265.
6. Grunwaldt J.D., Wandeler R., Baiker A. Catalysis Review 2003, 45, 1
7. Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering: Synthesis, Properties, and Applications. Ed. by Ya-Ping San, Clemson University, Clemson, South Carolina, Marcel Dekker. Inc., New York, Basel, 2005

8. Kathalewar M.S., Joshi P.B., Sabnis A.S., Malshe V.C., RSC Advances, 2013, 3, 4110.
9. Ang R.R., Sin L.T., Bee S.T., Tee T.T., Kadhum A.A.H., Rahmat A.R., Wasmi B.A. J. Cleaner Production, 2015, 102, 1.
10. Nuzhdin A.L., Shalygin A.S., Artiukha E.A., Chibiryaev A.M., Bukhtiyarova G.A., Martyanov O.N. RSC Advances 2016, 6, 62501.
11. Seyyedsar S.M., Sohrabi M. Fuel Processing Technology 2017, 164, 1.
12. Rudyk S., Spirov P., Al-Hajric R., Vakili-Nezhaad G. J. CO₂ Utilization 2017, 17, 90.
13. Demirbas A. Petroleum Science and Technology 2016, 34, 665.
14. Arcelus-Arrillaga P., Pinilla J. L., Hellgardt K., Millan M. Energy & Fuels 2017, 31, 4571.
15. Fedyaeva O.N., Antipenko V.R., Vostrikov A.A. J. Supercritical Fluids 2017, 126, 55.
16. Kozhevnikov I.V., Nuzhdin A.L., Martyanov O.N. J. Supercritical Fluids 2010, 55, 217.
17. Nesterov N.S., Paharukova V.P., Yakovlev V.A., Martyanov O.N. J. Supercritical Fluids 2016, 112, 119.
18. Nesterov N.S., Pakharukova V.P., Martyanov O.N. J. Supercritical Fluids, 2017, in press (<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.08.002>)
19. Gabrienko A.A., Martyanov O.N., Kazarian S.G. Energy & Fuels 2015, 29, 7114.
20. Trukhan S.N., Yudanov V.F., Martyanov O.N. J. Supercritical Fluids 2011, 57, 247
21. Трухан С.Н., Юданов В.Ф., Мартьянов О.Н. Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика 2013, 8, 57 (Trukhan S.N., Yudanov V.F., Mart'yanov O.N. J. Physical Chemistry B 2013, 7, 924).
22. Нестеров Н.С., Сименцова И.И., Юданов В.Ф., Мартьянов О.Н. Журнал Структурной химии 2016, 57, 1126.
23. Kazarian S.G. Applied Spectroscopy 2010, 64, 135A.

24. Gabrienko A.A., Subramani V., Martyanov O.N., Kazarian S.G. *Adsorption Science & Technology* 2014, 32, 243.
25. Kozhevnikov I.V., Nuzhdin A.L., Bukhtiyarova G.A., Martyanov O.N., Chibiryayev A.M. *J. Supercritical Fluids* 2012, 69, 82.
26. Chibiryayev A.M., Kozhevnikov I.V., Martyanov O.N. *Applied Catalysis A: General* 2013, 456, 159.
27. Мартянов О.Н., Ларичев Ю.В., Морозов Е.В., Трухан С.Н., Казарян С.Г. *Успехи химии* 2017, 86(11), в печати (<https://doi.org/10.1070/RCR4742>) (Martyanov O.N., Lavrichev Yu.V., Morozov E.V., Trukhan S.N., Kazarian S.G. “The stability and evolution of dispersed hydrocarbon systems of heavy oils studied via advanced methods in situ“ *Russ. Chem. Rev.* 2017, 86, doi:10.1070/rcr4742).
28. Trukhan S.N., Yudanov V.F., Martyanov O.N. Gabrienko A.A., Subramani V., Kazarian S.G., Martyanov O.N. *Energy & Fuels* 2014, 28, 6315.
29. Trukhan S.N., Kazarian S.G., Martyanov O.N. *Energy & Fuels* 2017, 31, 387.
30. Gabrienko A.A., Morozov E.V., Subramani V., Martyanov O.N., Kazarian S.G. *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 2646.
31. Gabrienko A.A., Martyanov O.N., Kazarian S.G. *Energy & Fuels* 2016, 30, 4750.
32. Morozov, E.; Trukhan, S.; Larichev, Y.; Subramani, V.; Gabrienko, A.; Kazarian, S.; Martyanov, O. *In situ studies of crude oil stability and direct visualization of asphaltene aggregation processes via some spectroscopy techniques.* In *Abstracts of Papers of the 248th National Meeting of the American Chemical Society*, American Chemical Society: San Francisco, CA, August 10–14, 2014, ENFL-531.

KL-4

**DEVELOPMENT AND APPLICATION OF ADVANCED METHODS *IN SITU*
FOR STUDYING OF PHYSICOCHEMICAL PROCESSES UNDER SUB-
AND SUPERCRITICAL CONDITIONS**

Martyanov O.N., Kazarian S.G., Trukhan S.N., Chibiryaev A.M.

Boriskov Institute of Catalysis, Novosibirsk

oleg@catalysis.ru

The depletion of the reserves of light fossil hydrocarbons worldwide forces the large companies to pay more attention to the development and implementation of effective technologies for recovery and processing of heavy hydrocarbons like heavy oils, bituminous sands, coal and etc. The extraction and processing of these complex multicomponent systems require the development and application of heterogeneous processes, including the processes for heavy oils extraction with a high content of resins and asphaltenes and their processing using high-temperature heterogeneous catalytic processes. The fast elaboration of technologies, the design of new materials and the improvement of engineering solutions gradually lead to the availability and economic efficiency of the processes realized under elevated temperature and pressures. As a result the technologies used for oil production, processing and subsequent petrochemical processes are often realized under sub- and supercritical (SC) conditions – using supercritical fluids (SCF).

Now a day stop companies spend large efforts and huge recourses for the research and development of the processes at elevated temperature and pressures. For instance, among the heterogeneous SC processes studied and/or implemented on industrial scale one can find the reactions of catalytic hydrogenation [1]; total and partial oxidation [2,3]; alkylation, formation of C-C and activation of C-H bonds [4,5]; isomerization, amination, carbonylation, hydroformylation, Fischer-Tropsch synthesis, etc. [6]; the methods for the syntheses of different functional materials [7-10]; the processes for recovery [11-13] and processing of heavy oils [14-16] and etc. The success in each of these directions can be provided by the unique combination of physicochemical properties typical for SCF: low viscosity, improved mass and heat

transfer, high diffusion characteristics, the absence of any restrictions associated with mass transfer through interphases, increased solubility of gases, etc.

However, following the latter statement, it is necessary to understand that the analysis of the average characteristics of SCF indicated above often does not allow one to predict the peculiarities of heterogeneous processes realized under supercritical conditions. The point is that the transition of the system into the SC state results in the essential transformation of the local intermolecular interactions that in turns lead to the unique characteristics of SCF on a macro scale. Unfortunately, despite the huge amount of experimental data concerning the behavior and properties of supercritical fluids, it is necessary to underline that the peculiarities of intermolecular interactions at the atomic-molecular level under conditions of heterogeneous processes in SCF are still not clear; existing models have a weak predictive power.

To realize heterogeneous processes under supercritical conditions the special attention should be paid to the state and evolution of all components of heterogeneous system that can be affected by SCF including the state of heterogeneous catalysts or dispersed components, for example, in fossil hydrocarbons like heavy oils. In particular, the stability and chemical transformation of the solid phase under sub- and supercritical conditions can be determined not only by the temperature and pressure but also by the local concentration of reagents near solid surface. The changes of the local concentration of certain chemical components can result in the considerable variation of the rate of elemental reactions, leading to the change of the process selectivity or even loss of the phase stability of a heterogeneous system containing dispersed nanoparticles [17-19].

The present report is devoted to the development and application of advanced methods *in situ* for the investigation of physicochemical processes under sub-and supercritical conditions. A particular attention is paid to the development and application of the methods based on Electron Spin Resonance (EPR, FMR) [20-22] and ATR FTIR spectroscopy with spatial resolution [23,24] which are applied for the studying of the local concentration phenomena and its influence on the behavior and properties of the system under supercritical conditions *in situ*. In particular it is demonstrated how solvation and local concentration phenomena in SCF in the

presence of a solid surface can significantly change the reaction mechanism and even blur the line between the heterogeneous and homogeneous catalysis [25,26]. We also give an example of application of the methods developed for the studying of the phase stability of multicomponent hydrocarbon system [27-30] when the increase of the local concentration of CO₂ molecules around the asphaltene molecules under SC conditions lead to their aggregation followed by the precipitation of heavy oil fractions [31,32].

This search was supported by the Russian Science Foundation (Project No. 15-19-00119).

1. Moret S., Dyson P.J., Laurency G. *Nature Communication* **2014**, 5, 4017.
2. Han X., Poliakoff M. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 1428.
3. Zhang S., Zhang Z., Zhao R., Gu J., Liu J., Örmeci B., Zhang J. *Chem. Engineering Com.* **2017**, 204, 265.
4. Bonrath W., Netscher T. *Applied Catalysis A: General* 280 (2005) 55–73
5. Olmos A., Asensio G., Pérez P.J. *ACS Catalysis* **2016**, 6, 4265.
6. Grunwaldt J.D., Wandeler R., Baiker A. *Catalysis Review* **2003**, 45, 1
7. *Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering: Synthesis, Properties, and Applications*. Ed. by Ya-Ping Sun, Clemson University, Clemson, South Carolina, Marcel Dekker. Inc., New York, Basel, **2005**
8. Kathalewar M.S., Joshi P.B., Sabnis A.S., Malshe V.C., *RSC Advances*, **2013**, 3, 4110.
9. Ang R.R., Sin L.T., Bee S.T. Tee T.T., Kadhum A.A.H., Rahmat A.R., Wasmi B.A. *J. Cleaner Production*, **2015**, 102, 1.
10. Nuzhdin A.L., Shalygin A.S., Artiukha E.A., Chibiryaev A.M., Bukhtiyarova G.A., Martyanov O.N. *RSC Advances* **2016**, 6, 62501.
11. Seyyedsar S.M., Sohrabi M. *Fuel Processing Technology* **2017**, 164, 1.
12. Rudyk S., Spirov P., Al-Hajric R., Vakili-Nezhaad G. *J. CO₂ Utilization* **2017**, 17, 90.
13. Demirbas A. *Petroleum Science and Technology* **2016**, 34, 665.

14. Arcelus-Arrillaga P., Pinilla J. L., Hellgardt K., Millan M. *Energy & Fuels* **2017**, 31, 4571.
15. Fedyaeva O.N., Antipenko V.R., Vostrikov A.A. *J. Supercritical Fluids* **2017**, 126, 55.
16. Kozhevnikov I.V., Nuzhdin A.L., Martyanov O.N. *J. Supercritical Fluids* **2010**, 55, 217.
17. Nesterov N.S., Paharukova V.P., Yakovlev V.A., Martyanov O.N. *J. Supercritical Fluids* **2016**, 112, 119.
18. Nesterov N.S., Pakharukova V.P., Martyanov O.N. *J. Supercritical Fluids*, **2017**, in press (<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.08.002>)
19. Gabrienko A.A., Martyanov O.N., Kazarian S.G. *Energy & Fuels* **2015**, 29, 7114.
20. Trukhan S.N., Yudanov V.F., Martyanov O.N. *J. Supercritical Fluids* **2011**, 57, 247
21. Трухан С.Н., Юданов В.Ф., Мартьянов О.Н. Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика **2013**, 8, 57 (Trukhan S.N., Yudanov V.F., Mart'yanov O.N. *Rus. J. Physical Chemistry B* **2013**, 7, 924).
22. Нестеров Н.С., Сименцова И.И., Юданов В.Ф., Мартьянов О.Н. *Журнал Структурной химии* **2016**, 57, 1126.
23. Kazarian S.G. *Applied Spectroscopy* **2010**, 64, 135A.
24. Gabrienko A.A., Subramani V., Martyanov O.N., Kazarian S.G. *Adsorption Science & Technology* **2014**, 32, 243.
25. Kozhevnikov I.V., Nuzhdin A.L., Bukhtiyarova G.A., Martyanov O.N., Chibiryayev A.M. *J. Supercritical Fluids* **2012**, 69, 82.
26. Chibiryayev A.M., Kozhevnikov I.V., Martyanov O.N. *Applied Catalysis A: General* **2013**, 456, 159.
27. Мартьянов О.Н., Ларичев Ю.В., Морозов Е.В., Трухан С.Н., Казарян С.Г. *Успехи химии* **2017**, 86(11), в печати (<https://doi.org/10.1070/RCR4742>) (Martyanov O.N., Lavrichev Yu.V., Morozov E.V., Trukhan S.N., Kazarian S.G. "The stability and evolution of dispersed hydrocarbon systems of heavy oils studied via advanced methods *in situ*" *Russ. Chem. Rev.* **2017**, 86, doi:10.1070/rcr4742).

28. Trukhan S.N., Yudanov V.F., Martyanov O.N. Gabrienko A.A., Subramani V., Kazarian S.G., Martyanov O.N. *Energy & Fuels* **2014**, 28, 6315.
29. Trukhan S.N., Kazarian S.G., Martyanov O.N. *Energy & Fuels* **2017**, 31, 387.
30. Gabrienko A.A., Morozov E.V., Subramani V., Martyanov O.N., Kazarian S.G. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 2646.
31. Gabrienko A.A., Martyanov O.N., Kazarian S.G. *Energy & Fuels* **2016**, 30, 4750.
32. Morozov, E.; Trukhan, S.; Larichev, Y.; Subramani, V.; Gabrienko, A.; Kazarian, S.; Martyanov, O. *In situ* studies of crude oil stability and direct visualization of asphaltene aggregation processes via some spectroscopy techniques. In Abstracts of Papers of the *248th National Meeting of the American Chemical Society*, American Chemical Society: San Francisco, CA, August 10–14, 2014, ENFL-531.

ПЕРЕРАБОТКА ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Федяева О.Н., Востриков А.А.

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

fedyaeva@itp.nsc.ru

Увеличение потребления моторных топлив и истощение природных запасов легких нефтей стимулируют поиск альтернативных источников углеводородов (УВ) и разработку новых энергоэффективных и экологически безопасных способов их переработки. В последнее время большое внимание уделяется вовлечению в переработку высоковязких тяжелых нефтей и битумов, характеризующихся низким атомным отношением Н/С и высоким содержанием высокомолекулярных гетероатомных соединений, включая ванадил- и никель-порфирины. Одним из способов переработки такого нефтяного сырья (НС) может стать конверсия в сверхкритической воде (СКВ), как наиболее дешевой и экологически безопасной реакционной среде.

В докладе представлен обзор данных о механизмах СКВ конверсии НС, особое внимание уделено трансформации металл-порфиринов и S-содержащих компонентов [1,2]. Рассмотрены способы увеличения выхода низкокипящих УВ при генерации активного водорода *in situ* [3,4]. Проанализированы экспериментальные схемы реализации СКВ конверсии НС [5–7]. Показано, что медленное диффузионное растворение высокомолекулярных компонентов НС в СКВ и их термолиз приводят к образованию науглероженного остатка. Одним из способов утилизации этого остатка может стать его сжигание в СКВ/O₂ флюиде [8], тепловыделение при котором частично или полностью компенсирует тепловые затраты на конверсию. Установлено, что сопряженные процессы горения и газификации науглероженного остатка в СКВ/O₂ флюиде способствуют увеличению выхода продуктов, обогащенных водородом. В заключение сформулированы перспективы использования СКВ для переработки НС.

Работа выполнена при поддержке РНФ (№14-19-00801) и РФФИ (№14-03-00055).

- [1] *P.C. Mandal, Wahyudiono, M. Sasaki, M. Goto*, Fuel 104 (2012) 67.
- [2] *M.T. Timko, A.F. Ghoniem, W.H. Green*, J. Supercrit. Fluids 96 (2015) 114.
- [3] *O.N. Fedyaeva, V.R. Antipenko, A.A. Vostrikov*, J. Supercrit. Fluids 88 (2014) 105.
- [4] *T. Sato, T. Sumita, N. Itoh*, J. Supercrit. Fluids 104 (2015) 171.
- [5] *O.N. Fedyaeva, A.V. Shatrova, A.A. Vostrikov*, J. Supercrit. Fluids 95 (2014) 437.
- [6] *О.Н. Федяева, М.Я. Сокол, А.А. Востриков*, СКФ-ТП 11(1) (2016) 43.
- [7] *O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov*, J. Supercrit. Fluids 111 (2016) 121.
- [8] *A.A. Vostrikov, O.N. Fedyaeva, V.I. Kolobov*, J. Eng. Thermophysics 26(1) (2017). (In Press).

HEAVY OIL FEEDSTOCKS REFINING IN SUPERCRITICAL WATER: PROBLEMS AND PROSPECTS

Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A.

Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk

fedyaeva@itp.nsc.ru

Increased consumption of motor fuels and exhaustion of natural reserves of light crude oils inspire the search for alternative sources of hydrocarbons (HCs) and the development of new energy efficient and ecologically safe ways of their processing. Currently, much attention is paid to the processing of highly viscous heavy oil and bitumen having a low H/C atomic ratio and a high content of high-molecular heteroatomic components including vanadyl- and nickel-porphyrins. Conversion in a supercritical water (SCW) as the cheapest and most environmentally friendly reaction medium can be one of the processing technologies of such oil feedstocks (OFS).

The report provides an overview of data on SCW conversion mechanisms of OFS, with emphasis on the transformation of metal-porphyrins and sulfur-containing compounds [1,2]. The methods of increasing the yield of low-boiling HCs at the generation of active hydrogen *in situ* are considered [3,4]. The experimental setups for implementation of oil feedstocks conversion in SCW are analyzed [5–7]. It is shown that that a slow diffusive dissolution of the OFS high-molecular components in SCW and their thermolysis lead to the formation of carbonaceous residue. One way of disposing of the residue may be its combustion in SCW/O₂ fluid [8], wherein the evolved heat partially or completely compensates the heat expenditure on conversion. It is stated that the pairing processes of combustion and gasification of carbonaceous residue in SCW/O₂ fluid result in increase in the yield of products enriched with hydrogen. In conclusion, the prospects of supercritical water application for oil feedstocks refining are pointed out.

This study was supported by the Russian Science Foundation (Grant no. 14-19-00801) and by the Russian Foundation for Basic Research (Grant no. 14-03-00055).

[1] P.C. Mandal, Wahyudiono, M. Sasaki, M. Goto, Fuel 104 (2012) 67.

[2] M.T. Timko, A.F. Ghoniem, W.H. Green, J. Supercrit. Fluids 96 (2015) 114.

- [3] *O.N. Fedyaeva, V.R. Antipenko, A.A. Vostrikov*, J. Supercrit. Fluids 88 (2014) 105.
- [4] *T. Sato, T. Sumita, N. Itoh*, J. Supercrit. Fluids 104 (2015) 171.
- [5] *O.N. Fedyaeva, A.V. Shatrova, A.A. Vostrikov*, J. Supercrit. Fluids 95 (2014) 437.
- [6] *O.N. Fedyaeva, M.Y. Sokol, A.A. Vostrikov*, SCF-TP 11(1) (2016) 43.
- [7] *O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov*, J. Supercrit. Fluids 111 (2016) 121.
- [8] *A.A. Vostrikov, O.N. Fedyaeva, V.I. Kolobov*, J. Eng. Thermophysics 26(1) (2017). (In Press).

**СИНТЕЗ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ
МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИЙ
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ**

Бузник В.М.¹, Лермонтов С.А.², Сипягина Н.А.², Никитин Л.Н.³, Беспалов А.С.¹

¹*Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов
ГНЦ, Москва*

²*Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка*

³*Институт элементо-органических материалов РАН, Москва*

Высокопористые керамические и полимерные материалы (ВПМ) с пористостью до 90% и выше, находят широкое применение в различных отраслях (производство, в первую очередь химическое и нефтехимическое; авиастроение и космическая техника; машиностроение; строительство; и др.) в качестве: воздушных и жидкостных фильтров; теплозащитных и огнезащитных материалов; шумо- и вибропоглощающих материалов; катализаторов и др. Практический спрос на эти материалы велик, и идет поиск способов создания новых соединений и усовершенствования существующих. поскольку, имея достоинства, ВПМ проявляют и ограничения, в частности их высокая гидрофильность снижает функциональность, а в ряде случаев и приводит к их разрушению, а потому требуется дополнительное модифицирование материалов для придания гидрофобных свойств.

Технологии сверхкритических флюидов (СКФ) могут быть эффективны как для синтеза, так и для модифицирования ВПМ в силу свойств СК-состояния, так как высокая подвижность молекул флюида позволяет модифицировать не только поверхности материалов, но и весь объем образцов.

Исследованиями, проведенными авторским коллективом, показана возможность синтеза аэрогелей (АГ) - мезопористых твердых материалов, обладающие набором уникальных свойств: низкие плотность и теплопроводность, высокие удельная площадь поверхности и пористость. В настоящее время созданы аэрогели нескольких типов, включая неорганические, углеродные, органические. Синтез АГ – многостадийный процесс,

включающий получение геля золь-гель методом, его старение, промывку растворителем от воды и катализатора и сверхкритическую (СК) сушку, в ходе которой происходит удаление растворителя при температуре, превышающей его критическую температуру и образование пористых структур с размером пор порядка десятка нанометров. В качестве сверхкритических флюидов (СКФ) чаще всего применяют спирты и CO_2 , хотя могут использоваться и другие растворители, например эфиры и полифторпроизводные спиртов и кетонов. Разработаны технологические приемы и синтезирован широкий спектр неорганических (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO и др.), углеродных (пиролизированные органические полимеры), органических на основе агар-агара, фенол-формальдегидных, резорцин-формальдегидных смол и гибридные (включая фторированные). Набором физических методов изучено их строение и свойства, продемонстрированы возможности практического применения.

Предложен способ гидрофобизации керамических микропористых материалов марки типа ТЗМК с размером пор порядка 100 мкм, состоящий в нанесение тонких гидрофобных покрытий из раствора низкомолекулярных фторпарафинов в СК- CO_2 . Модифицирование позволяет получить угол смачивания близкий к сверхгидрофобному, и не позволяет воде проникать в объем ВПМ образца - который в течение двух лет находится на плаву, тогда как необработанный материал тонет в течение нескольких секунд при помещении в воду. Обнаруженные свойства расширяют возможности применения и хранения материалов во влажных условиях, включая арктические. Другой предложенный подход состоит в обработке ТЗМК изопропиловыми спиртами, включая их фторированные производные в СК-состоянии, в этом случае происходит химическая трансформация поверхности керамических волокон, в отличие от фторпарафинового покрытия, связанными с керамическими волокнами физическими связями.

Авторами разработаны технология синтеза композиционных материалов с иерархической пористостью, сочетающие в одном образце поры различных размеров. Такое сочетание позволяет осознанно регулировать строение и свойства композитов, варьируя соотношение и химический тип компонентов. В

частности, получены бинарные микропористые и нанопористые композиты, в которых поры материала ТЗМК заполнены аэрогелями на основе SiO_2 , метилтриметоксисилана, резорцин-формальдегидной смолы и углеродным аэрогелем с размером пор 2-30 нм. Полученные композиты обладают улучшенными прочностными свойствами, повышенной удельной поверхностью, улучшенной гидрофобностью и др. Принципиально возможен синтез более сложных пористых иерархических систем, с тремя и четырьмя уровнями.

Представленный доклад демонстрирует полезность и эффективность сотрудничества химиков и материаловедов, а также полезность SCF – конференций, на одной из которых произошло знакомство членов авторского коллектива.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект РНФ 14-13-01150 и проект №14-33-00032), Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ офи_м №16-29-05334) и Программы «Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны Российской Федерации».

**SYNTHESIS AND MODIFICATION OF HIGH-POROUS MATERIALS
USING TECHNOLOGIES OF SUPERCRITICAL FLUIDS**

Bouznik V.M.¹, Lermontov S.A.², Sipyagina N.A.², Nikitin L.N.³, Bespalov A.S.¹

¹*All-Russian Institute of Aviation Materials, Moscow*

²*Institute of Physiologically Active Compounds, Chernogolovka*

³*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Moscow*

High porosity ceramic and polymeric materials (HPM) with a porosity of up to 90% and higher, are widely used in various industries (production, primarily chemical and petrochemical, aircraft engineering and space technology, mechanical engineering, construction, etc.) as: air and liquid filters; heat-shielding and fireproof materials; noise and absorbing vibration-damping materials; catalysts, etc. Practical demand for materials is great, and there is a search for technologies to create new types of these materials. With a number of advantages, HPMs also display restrictions, in particular, their high hydrophilicity reduces the functionality of materials, and in some cases leads to their destruction, and therefore requires additional modification of materials to impart hydrophobic properties.

Supercritical fluids (SCF) technologies can be effective for both synthesis and modification of HPM due to the properties of the SC-state, since the high mobility of the fluid molecules allows us to modify not only the material surfaces but also the entire volume of the samples.

The research conducted by the author's team showed the possibility of synthesizing aerogel (AG) - mesoporous solid materials, possessing a set of unique properties: low density and thermal conductivity, high specific surface area and porosity. At the present time several types of aerogels have been created, including inorganic, carbon, organic. Synthesis of AG is a multistage process involving the preparation of a gel by the sol-gel method, its aging, washing with a solvent from water and a catalyst, and supercritical (SC) drying, during which the solvent is removed at a temperature higher than its critical temperature and the formation of porous structures with pore size about a decade nanometers. As supercritical fluids (SCF), alcohols and CO₂ are most often used, although other solvents, such as esters and polyfluoro derivatives of

alcohols and ketones, can be used. Technological methods have been developed and synthesized a wide range of inorganic (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO , etc.), carbon (pyrolyzed organic polymers), organic based on agar-agar, phenol-formaldehyde, resorcinol-formaldehyde resins and hybrid (including fluorinated). The set of physical methods studied their structures and properties, demonstrated the possibilities of practical application.

A method for the hydrophobization of ceramic microporous materials of the TZMK type with a pore size of the order of 100 μm , which consists in applying thin fluoroparaffin coatings with the help of SC- CO_2 . Modification allows to obtain a contact angle of wetting near to superhydrophobic, and does not allow moisture to penetrate into the volume - within two years the sample is afloat, while the raw material drowns during the seconds when placed in water. The discovered properties expand the possibilities of application and storage of materials in wet conditions, including the arctic. Another proposed approach is the treatment of TZMK with isopropyl alcohols, including their fluorinated derivatives in the SC-state, in which case the chemical transformation of the ceramic fiber surface occurs, in contrast to the fluoroparaffin coating, bound by physical bonds.

The authors developed a technology for synthesizing composite materials with hierarchical porosity, combining in one sample pores of various sizes. This combination makes it possible to consciously regulate the structure and properties of composites, varying the ratio and the chemical type of components. In particular, binary microporous and nanoporous composites have been obtained in which the pores of the TZMK material are filled with AG based on SiO_2 , methyltrimethoxysilane, resorcinol-formaldehyde resin, and carbon AG (pore sizes 2-30 nm). The resulting composites have improved strength properties, increased specific surface area, improved hydrophobicity, etc. Synthesis of more complex porous hierarchical systems, with three and four levels, is theoretically possible.

The presented report demonstrates the utility and efficiency of cooperation between chemists and materials scientists, as well as the utility of SCF-conferences, on one of which the members of the authors' team met.

The work was supported by the Russian Science Foundation (RSF project, № 14-13-01150, №14-33-00032), the Russian Foundation for Basic Research (RFBR project, № 16-29-05334) and the "Search fundamental research in the interests of the development of the Arctic zone of the Russian Federation."

ИС-1

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЦЕЛОСТНОСТИ ЛАБОРАТОРНЫХ ДАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИСТЕМЫ АРХИВАЦИИ NG8 LMS, ВСТРОЕННАЯ ФУНКЦИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ЛАБОРАТОРНОГО ЖУРНАЛА ДЛЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРОГРАММА ПОИСКА ЛЮБОЙ ТРЕБУЕМОЙ ИНФОРМАЦИИ В ПРЕДЕЛАХ ВСЕЙ ИТ-ИНФРАСТРУКТУРЫ ОРГАНИЗАЦИИ.

Ронжин В.В.

ООО "Элаботэк", Екатеринбург

Современные лаборатории характеризуются многочисленными источниками получения аналитической информации. Это и самые разнообразные приборы различных фирм производителей, каждый из которых имеет свое собственное программное обеспечение и персональные компьютеры с рабочих мест сотрудников лаборатории, где происходит всевозможная обработка полученных данных, их сведение в различные протоколы, отчетные формы, сертификаты качества и т.д.

При этом вся полученная информация хранится и на бумажных носителях, и на компьютерах непосредственно связанных с приборами, и на РС сотрудников.

Причем эта информация находится в виде многообразнейших типов полученных файлов хроматограмм, спектров, различных офисных приложений как-то Word, Exel, PowerPoint, MS Access.

И всю эту информацию необходимо хранить в течении длительного времени (определяется конкретными нормативами), каталогоризировать её, для удобства и минимазации времени поиска и анализа, сделать её доступной для всех заинтересованных лиц с любого клиентского места и при этом желательно обеспечить возможность просмотра и обработки в любой период времени искомого спектра, хроматограммы и т.п, полученного на каждом установленном в лаборатории приборе, также с этого же клиентского места, а не только непосредственно работая на компьютере самого прибора.

Кроме этого необходимо иметь возможность для автоматической передачи любых полученных данных в другие информационные системы (ERP, MES,

PIMS, LIMS и т.д.), офисные приложения. По мере накопления полученной аналитической информации.расширении перечня проводимых анализов, количества проб, и используемых приборов эта задача становится все более и более актуальной.

Программа NG8 LMS компании Waters разработана как раз для решения этой задачи и позволяет многократно улучшить управление вашими лабораторными и научными данными, оставив далеко позади традиционные для лабораторий методы обработки и хранения информации на самых различных источниках, как то на бумаге, разнообразных приборах, а также персональных компьютерах, где находятся рабочие места лаборантов.

При отсутствии в организации единой базы данных, когда все полученные разнообразные данные хранятся на рабочих компьютерах сотрудников, ПО приборов, различных электронных библиотеках и локальных базах данных, всегда имеется потребность в быстром поиске любой нужной информации. Программа Paradigm компании Waters как раз предназначена для выполнения данной функции. Внедрение данной программы занимает всего несколько дней и ПО уже готово к использованию.

УД-1

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ДИОКСИД УГЛЕРОДА КАК ЭФФЕКТИВНАЯ СРЕДА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ БИМЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ.

Тимашев П.С.^{1,2}, Голубева Е.Н.³, Чумакова Н.А.³, Паренаго О.О.^{3,4},

Баграташвили В.Н.^{1,3}

¹*ИФТ ФНИЦ Кристаллография и фотоника РАН, Москва, Троицк*

²*Институт регенеративной медицины Первого МГМУ им. И.М. Сеченова, Москва*

³*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

⁴*Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва*

timashev.peter@gmail.com

В работе будут представлены разработки в области формирования 3х мерных матриц на основе биodeградируемых полимеров и модификации их физико-химических и механических свойств. В частности, в докладе будет представлен подход, основанный на использовании лазерных методов структурирования гидрогелевых матриц их модификация их поверхностных свойств в среде scCO_2 . В качестве основы таких материалов использовались модифицированные полисахариды, включая гиалуроновую кислоту и хитозан, обеспечивающие формирование структурированных гидрогелей при иницировании. Модификация, в среде scCO_2 , таких матриц позволяла экстрагировать несшитые фрагменты системы, повышая однородность поверхностных свойств материалов и их биосовместимость. Другим представленным направлением работ связанных с СКФ биомедицинскими технологиями является формирование 3х мерных пористых матриц-носителей, заданной архитектоники. Показано, что в случае проведения процессов порообразования природа полимера может быть определяющей внутреннюю структуру матрицы. Исследован процесс адгезии и пролиферации фибробластов, а также механизм гидролиза сформированных структур в условиях *in vitro*. Материалы, формируемые на основе представленных

подходов, могут найти применение как носители для каталитических и фильтрационных систем, а также при решении ряда биомедицинских задач. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 14-13-01422).

OR-1

**SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE AS AN EFFECTIVE MEDIUM FOR
BIOMEDICAL MATERIAL FORMATION**

Timashev P.S.^{1,2}, Golubeva E.N.³, Chumakova N.A.³, Parenago O.O.^{3,4},

Bagratashvili V.N.^{1,3}

¹*Institute of Photonic Technologies, Research center Crystallography and Photonics
RAS, Troitsk, Moscow*

²*Institute for Regenerative Medicine, Sechenov First Moscow State Medical
University, Moscow*

³*Chemical Faculty, Lomonosov Moscow State University, Moscow*

⁴*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow*

timashev.peter@gmail.com

This work describes the achievements in 3D matrix formation from biodegradable polymers and modification of their physical-chemical and mechanical properties. Particularly, it presents the approach based on laser methods, which are applied for hydrogel matrix structuring and surface modification in scCO₂ medium. As substrates, we used modified polysaccharides, inc. hyaluronic acid and chitosan, which ensure the structured hydrogel formation under initiation. Matrix modification in scCO₂ medium allows us to extract non-cross-linked system fragments and to increase material surface homogeneity and biocompatibility. The formation of 3D porous carrier matrices with tailored architectonics is an important part of works on SCF biomedical technologies. We showed that in cavitation processes polymer nature determines matrix inner structure. We studied the fibroblast adhesion and proliferation and the hydrolysis mechanism of the formed structures in vitro. The materials, which are formed using these approaches, can be used as carriers for catalytic and filtration systems and solutions for biomedical goals.

This work was supported by the Russian Science Foundation (project N. 14-13-01422).

УД-2

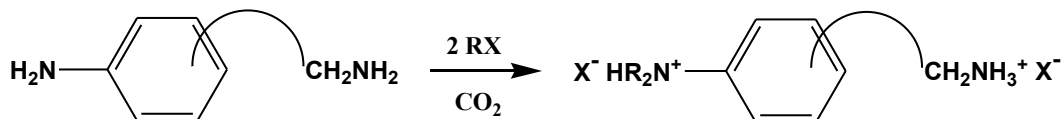
СЕЛЕКТИВНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ ДИАМИНОВ ПО ГОФМАНУ В СРЕДЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Панов Ю.М., Эрхова Л.В., Балыбин А.Г., Крутько Д.П., Леменовский Д.А.

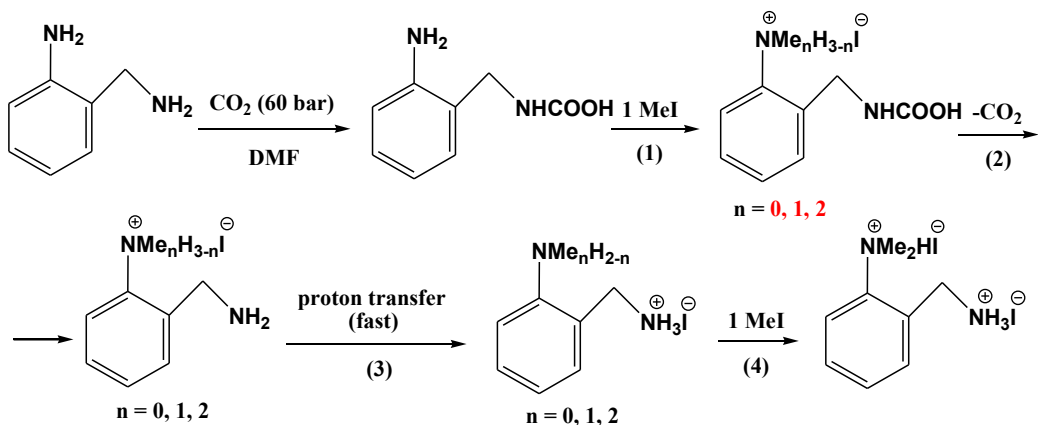
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

dali@org.chem.msu.ru

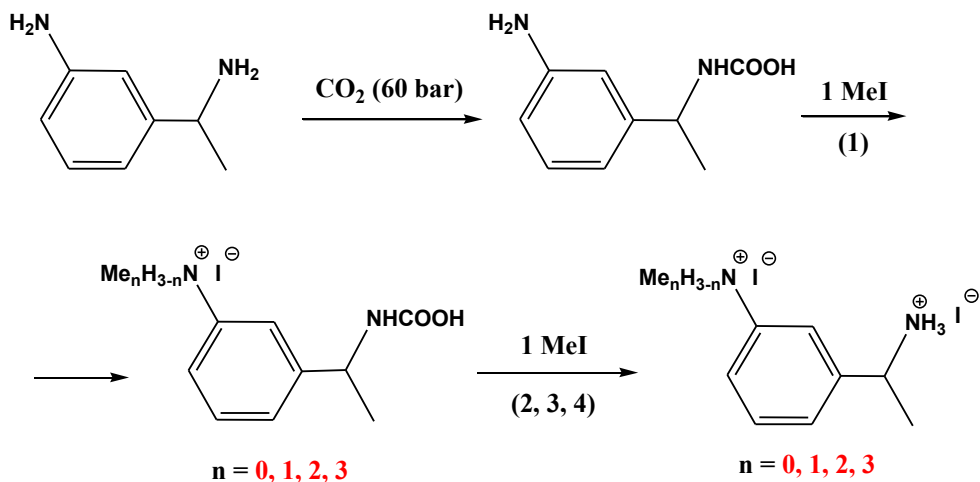
Идея использования диоксида углерода как временной защитной группы в реакциях аминов является весьма привлекательной по очевидным причинам. Предлагаемый нами подход заключается в использовании диоксида углерода в этом качестве в реакциях селективного алкилирования диаминов, содержащих одновременно алкильную и арильную аминогруппы. При этом сильноосновная AlkNH_2 группа оказывается «выключенной» из реакции, а алкилируется менее реакционноспособная ArNH_2 группа. Более того, классическая неселективная реакция алкилирования аминов по Гофману при правильном подборе условий в присутствии CO_2 протекает селективно с образованием единственного диалкилированного по арильной аминогруппе продукта.



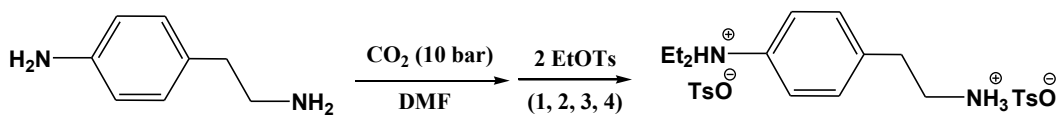
Возможность селективного алкилирования и условия протекания реакции изучены нами на примере метилирования иодистым метилом модельных систем ($o\text{-H}_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NH}_2 + i\text{-PrNH}_2$), ($o\text{-H}_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NH}_2 + \text{PhCH}_2\text{NH}_2$), а также o -, m - и p -замещенных диаминов. Процесс алкилирования является многостадийным:



Ключевым условием для получения единственного диалкилированного продукта на последней стадии является низкая скорость образования арилтриалкильного производного $o\text{-HOOCNHCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NMe}_3^+\text{I}^-$. Так, аналогичная реакция 3-(1-аминоэтил)анилина с MeI, в отличие от орто-замещенного 2-(аминометил)анилина, приводит к смеси четырех аммонийных солей, включая $\text{ArNMe}_3^+\text{I}^-$, в силу отсутствия пространственных затруднений.



Для получения N,N-диалкил- производных мета- и пара-замещенных анилинов необходимо использовать более объемный алкилирующий агент с близкой к MeI реакционной способностью. Мы показали, что этим условиям удовлетворяет этилтозилат, который не образует ArEt_3N^+ производных даже в случае $p\text{-H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.



Это дает возможность селективного получения (N,N-диалкил)ариламинов, содержащих алифатическую аминогруппу, для существенно более широкого круга диаминов, что придает предлагаемому подходу большую универсальность.

OR-2

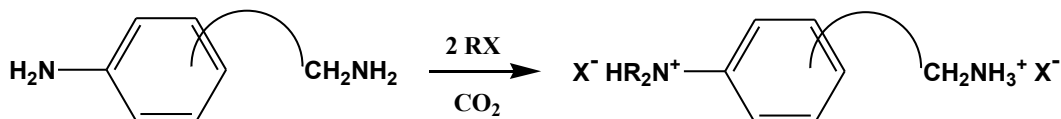
SELECTIVE HOFFMAN ALKYLATION OF DIAMINES IN THE CARBON DIOXIDE MEDIA

Panov Yu.M., Erkhova L.V., Balybin A.G, Krut'ko D.P., Lemenovskii D.A.

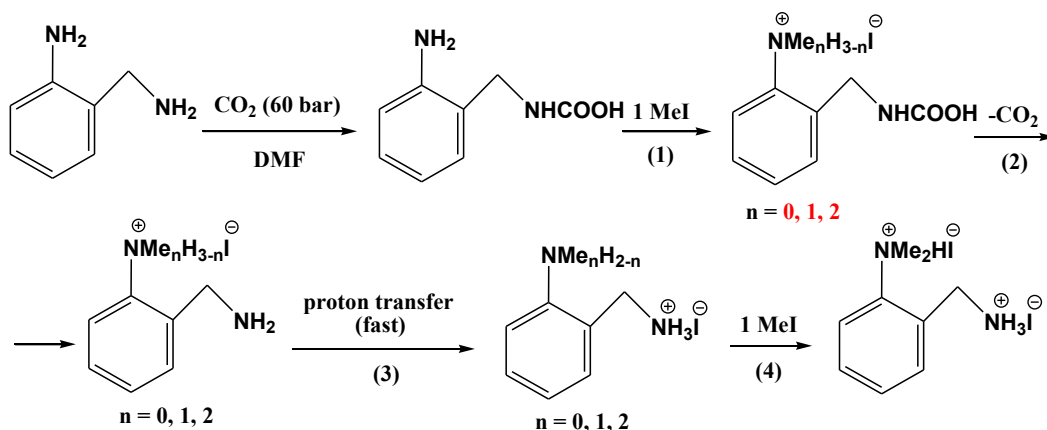
M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow

dali@org.chem.msu.ru

The idea of using carbon dioxide as a temporary protecting group in the reactions of amines is very attractive for obvious reasons. Our approach involves using carbon dioxide for selective alkylation of diamines containing both aliphatic and aromatic aminogroups. More basic AlkNH_2 group becomes "switched off" from the reaction, thus the less reactive ArNH_2 group is alkylated. Furthermore, classical non-selective amine alkylation by Hoffmann in our case selectively proceeds to form a single arylamino dialkylated product under correct conditions.

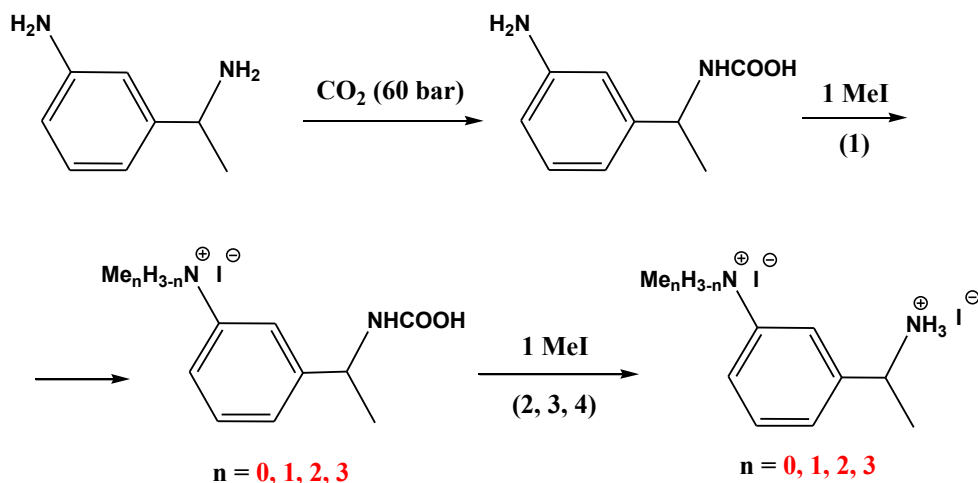


Reaction conditions of selective alkylation were studied on methylation of model mixed systems ($o\text{-H}_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NH}_2 + i\text{-PrNH}_2$), ($o\text{-H}_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NH}_2 + \text{PhCH}_2\text{NH}_2$), and also o -, m -, and p -substituted arylalkyldiamines with methyl iodide. The alkylation process includes several steps, for $o\text{-H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NH}_2$ they are depicted below.

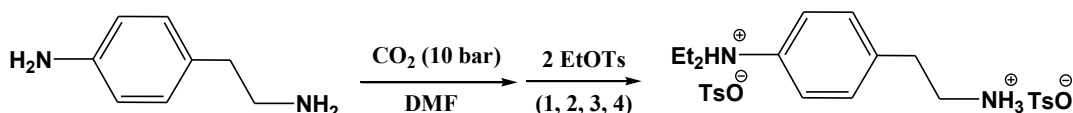


Low rate of aryltrialkyl derivative $o\text{-HOOCNHCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NMe}_3^+\text{I}^-$ formation is necessary for obtaining the only dialkylated product. Similar reaction of 3-(1-aminoethyl)aniline with MeI in contrast with the *ortho*-substituted 2-

(aminomethyl)aniline yields a mixture of four ammonium salts including $\text{ArNMe}_3^+\text{T}^-$ due to lack of steric hindrance.



In case of *meta*- and *para*-substituted anilines more sterically hindered alkylation agent with reaction ability close to MeI is required in order to obtain N,N-dialkyl-derivatives as exclusive products. Ethyl tosylate is proven to possess necessary properties. This agent does not form ArEt_3N^+ derivatives even in case of *p*- $\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.



This result enlarges range of diamines suitable for selective preparation of (N,N-dialkyl)arylamino derivatives, thus our approach gets greater versatility.

УД-3

**ЗЕЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИТОВ С АНТИСЕПТИЧЕСКИМИ, АНАСТЕЗИРУЮЩИМИ И
БАКТЕРИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

Саид-Галиев Э.Е.¹, Хохлов А.Р.¹, Рубина М.С.¹, Васильков А.Ю.¹,

Наумкин А.В.¹, Abd-Elsalam К.А.²

¹*ИНЭОС РАН, Москва*

²*ARC, Giza, Egunem*

ernest@ineos.ac.ru

Природные полимеры такие, как полисахариды и полипептиды, вследствие их биосовместимости и биodeградируемости, активно используются в медицине и пищевой промышленности. Одним из материалов, созданных на базе таких полимеров, является коллаген-хитозановый композит марки «КОЛЛАХИТ-Г» (ФГУП «ГОРНО-ХИМИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ», г. Железногорск, ТУ 9393-003-26252986-2000.) Это губчатый материал с открытыми порами, который применяется в хирургии полостных ран для блокирования кровотечения, закрытия ожоговых поражений участков кожи и др. Он обладает стимулирующим действием на регенераторные процессы в ране, благодаря свойствам составляющих его компонентов – хитозана и коллагена. В нашей работе была поставлена задача создания на базе коллаген-хитозанового композита «Коллохит-Г» материала многофункционального назначения, совмещающего противовоспалительные и обезболивающие свойства с бактерицидностью. Для решения первых двух задач мы выбрали модификатор – флавоноид ибупрофен, обладающий значительной растворимостью в СК CO₂. Он был импрегнирован в подложку при 40оС и 15МПа из раствора в СК CO₂ и его максимальное содержание по данным гравиметрии достигало 57 вес. %. Для решения последней задачи в пористой матрице методами флюидной технологии и металло-парового синтеза были иммобилизованы наночастицы Ag (до 5–6 вес. %). Исследовали процесс выхода ибупрофена как из чистой губки, так и из губки, импрегнированной серебром, в фосфатном буфере с рН 7.4, имитирующим рН крови, Анализ кинетики выхода с помощью модели

Ritger-Peppas ($M_t/M_\infty = k \cdot t^n$, где: M_t – выход ибупрофена ко времени t , M_∞ – предельный выход (первоначальная нагрузка), k - константа, связанная со структурой и геометрией матрицы, n - показатель степени, связанный с механизмом диффузии (drug-release), по Фику или нет) показал, что диффузия ибупрофена из губки в буфер подчиняется закону Фика. Наноастицы серебра не изменяют тип диффузии, но снижают ее скорость и предельный выход ибупрофена. Рассчитанная величина константы k указывает на изменение структуры подложки в процессе «drug-release».

OR-3

**GREEN TECHNOLOGIES OF POLYMER COMPOSITES WITH
ANTISEPTIC, ANASTHETIC AND BACTERICIDE PROPERTIES
CREATION**

Said-Galiev E.¹, Khokhlov A.¹, Rubina M.¹, Vasilkopv A.¹, Naumkin A.¹,
Abd-Elsalam K.²

¹*INEOS, Moscow*

²*ARC, Giza, Egypt*

ernest@ineos.ac.ru

Native polymers such as polysaccharides and polypeptides owing to their biocompatibility and biodegradation ability are actively used in medicine and food industry. One of materials created on a base of such polymers is collagen - chitosan composite «KOLLACHIT» (ФГУП «ГОРНО-ХИМИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ», Zheleznogorsk). It is a spongy material with open pores that is applied in surgery of cavitary wounds for blocking of bleeding, closure of skin burning injuries, etcetera. It stimulates regenerating process at a wound by virtue to its components chitosan and collagen properties. The task of our work was a creation on a base of chitosan - collagen composite «КОЛЛАХИТ-Г» of a multy functional material matching antiseptic and anesthetic properties with bactericidal action. For solution of the first two tasks we have selected the modifier– flavonoid ibuprofen having a significant solubility in SC CO₂. It was impregnated in to the support at 40°C and 15 MPa from SC CO₂ solution and its maximal content by the data of gravimetry has reached 57 w.%. For solution of the last task Ag nanoparticles (up to 5–6 w.%) were immobilized in porous support by fluid technology and MVS. The process of ibuprofen release in the phosphate buffer with pH=7.4, imitating pH of blood both out of pure sponge and out of one impregnated with Ag nanoparticles was investigated. An analysis of a release kinetics with a help of Ritger-Peppas model ($M_t/M_\infty = k \cdot t^n$, where M_t – a release of ibuprofen for time t , M_∞ – a maximal yield (initial load), k – the constant, related with the support structure, n – exponent, related with diffusion mechanism (Fick's or now) has shown that ibuprofen diffusion out of sponge to the buffer obeys to Fick's law. Silver nanoparticles do not change the diffusion mechanism but decrease its rate and maximal release of ibuprofen. The calculated constant k - value points to changes of the support structure during the “drug-release” process.

УД-4

**ОСОБЕННОСТИ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ В СРЕДЕ СК-CO₂
ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Соловьева А.Б., Тимашев С.Ф.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

anna@polymer.chph.ras.ru

Представлены результаты исследования влияния различных факторов на эффективность модифицирования в среде ск-CO₂ термопластичных полимеров разной химической структуры мономерными и олигомерными реакционно-способными соединениями при получении функциональных материалов медицинского назначения.

Основное внимание будет уделено анализу процесса формирования новых порфиринсодержащих фотосенсибилизирующих систем для антимикробной фотодинамической терапии на основе альгинат-кальциевых аэрогелей, а также фотокаталитических систем для окисления стероидных олефинов на основе сульфокатионитовых перфторированных сополимеров. Показано, каким образом функциональная активность образующихся систем может зависеть от особенностей химической и пространственной структуры полимерной матрицы и функционально активного соединения, от набухаемости полимера в среде ск-CO₂, от необходимости введения соразтворителей при малой растворимости активного соединения, от выбора условий (режимов) проведения процесса.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 16-13-10295 (получение порфиринсодержащих фотосенсибилизаторов для антимикробной фотодинамической терапии на основе альгинат-кальциевых аэрогелей).

OR-4

PECULIARITIES OF MODIFICATION OF POLYMERS IN THE MEDIUM OF SC-CO₂ FOR RECEIVING FUNCTIONAL MATERIALS FOR MEDICAL PURPOSES

Solov'eva A.B., Timashev S.F.

N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, RAS, Moscow

anna@polymer.chph.ras.ru

The results of the investigation of the various factor influence on the efficiency of the modification in the sc-CO₂ medium of thermoplastic polymers with different chemical structure by monomeric and oligomeric reactive compounds in the preparation of functional materials for medical purposes, are presented.

The main attention will be paid to the analysis of the formation of new porphyrin-containing photosensitizing systems for antimicrobial photodynamic therapy based on alginate-calcium aerogels, as well as photocatalytic system based on sulfonated cation exchanger perfluorinated copolymers for the steroid olefin oxidation.

It is shown how the functional activity of the resulting systems can depend on the features of the chemical and spatial structure of the polymer matrix and the functionally active compound, on the swelling of the polymer in the sc-CO₂ medium, on the need to introduce co-solvents because of low solubility of the active compound, on the choice of the process conditions.

The work was supported by the RNF, grant 16-13-10295 (obtaining porphyrin-containing photosensitizers for antimicrobial photodynamic therapy based on alginate-calcium aerogels).

МОДИФИКАЦИЯ ИБУПРОФЕНА МЕТОДОМ БЫСТРОГО РАСШИРЕНИЯ ЕГО РАСТВОРА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА.

Опарин Р.Д.¹, Воробей А.М.^{2,3}, Киселев М.Г.¹

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

²*Институт общей и неорганической химии им. Курнакова, Москва*

³*Московский Государственный университет, Москва*

r.d.oparin@yandex.ru

Микронизированные формы ибупрофена, полученные кристаллизацией из его раствора в сверхкритическом диоксиде углерода, находящегося при различных термодинамических параметрах состояния (в интервале температур 40-80°C и постоянном давлении 300 бар), посредством RESS, были исследованы методами рентгено-структурного анализа (РСА), дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Было установлено, что теплота плавления полученных форм ибупрофена микрокристаллической морфологии зависит от термодинамических параметров сверхкритического флюидного (СКФ) раствора. Так, с уменьшением его температуры значение теплоты плавления полученных образцов уменьшается.

Анализ результатов методов РСА и СЭМ, позволяет заключить, что изменение теплоты плавления получаемых форм не связано с формированием наноразмерных структур, концентрацией которых в образцах можно пренебречь, а связано с появлением дефектов кристаллической решетки.

Для ибупрофена, обладающего конформационным полиморфизмом, наши предыдущие исследования конформационных равновесий его молекул в среде scCO_2 показали, что с уменьшением температуры СКФ раствора мольная доля второго конформера, относящегося ко второму полиморфу ибупрофена, увеличивается [1]. Таким образом, при формировании микрокристаллического образца в процессе RESS, формируются оба полиморфа в мольном соотношении, соответствующем мольному соотношению конформеров в

сверхкритическом растворе. Однако, в силу метастабильности второй полиморфной формы, со временем она переходит в более стабильную форму. При этом кристаллическая структура получаемой субстанции несколько отличается от кристаллической структуры исходного ибупрофена, представляющей собой первый полиморф. Так, согласно данным РСА для получаемой кристаллической структуры характерно увеличение ряда межплоскостных расстояний, а также заметное изменение скорости роста кристаллов по направлениям определенных кристаллических плоскостей. Именно эти особенности и позволяют сделать вывод о наличии дефектов кристаллической структуры получаемых микронизированных форм ибупрофена. При этом величина дефектности возрастает с уменьшением температуры СКФ раствора.

[1] R.D. Oparin, D.V. Ivlev, A.M. Vorobei, A. Idrissi, M.G. Kiselev, Screening of conformational polymorphism of ibuprofen in supercritical CO₂, Journal of Molecular Liquids, DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.132>.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-53-150007, 17-03-00459.

OR-5

**MODIFICATION OF IBUPROFEN BY RAPID EXPANSION OF ITS
SOLUTION IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE.**

Oparin R.D.¹, Vorobei A.M.^{2,3}, Kiselev M.G.¹

¹*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Ivanovo*

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

³*Moscow State University, Chemical Department, Moscow*

r.d.oparin@yandex.ru

The micronized forms of ibuprofen obtained by crystallization from its solution in supercritical carbon dioxide, being at various thermodynamic parameters of state (in the temperature range of 40-80°C and constant pressure of 300 bars), by means of RESS, were investigated by X-Ray Powder Diffraction (XRPD), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Scanning Electron Microscopy (SEM). It has been found that the enthalpy of melting of the obtained ibuprofen forms depends on thermodynamic parameters of supercritical fluid (SCF) solution. Namely, the decrease of SCF solution temperature leads to the decrease of the melting enthalpy of obtained micronized forms.

An analysis of the results obtained by XRPD and SEM allows concluding that the change of melting enthalpy is not linked to the formation of ibuprofen nanoscale structures. Indeed the concentration of these structures in obtained samples is negligible. Therefore one may assume that this effect is linked to the appearing of the defects of crystalline lattice of ibuprofen.

Our previous studies [1] of conformational equilibrium of ibuprofen possessing a conformational polymorphism have shown, that the decreasing of solution temperature of ibuprofen in scCO₂ results in the increase of molar fraction of the second conformer of ibuprofen referring to its second polymorph. Therefore at the formation of microcrystalline samples at RESS process the mixture of two polymorphs arises and molar fractions of these polymorphs in the mixture are equivalent to molar fractions of corresponding ibuprofen conformers in SCF solution. However because of metastability of the second polymorphic form, it gradually turn

into most stable one, and the crystalline structure of obtained samples differs from crystalline structure of the initial ibuprofen that is the first polymorph.

According to XRPD data for the crystalline structures obtained by RESS the increase of some interplanar spacings takes place. Moreover the marked change of growth rate of crystal in direction of certain crystal planes is observed. These peculiarities allow coming to conclusion about occurrence of the defects of crystalline structure of obtained micronized forms of ibuprofen at that the faultiness degree increases with the decrease of the temperature of SCF solution.

[1] R.D. Oparin, D.V. Ivlev, A.M. Vorobei, A. Idrissi, M.G. Kiselev, Screening of conformational polymorphism of ibuprofen in supercritical CO₂, Journal of Molecular Liquids, DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.132>

This work was financially supported by Russian Foundation for Basic Researches. Grant N 16-53-150007, 17-03-00459

УД-6

КОЛЛАПС ГИБКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ В БИНАРНОЙ СМЕСИ ХОРОШИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Будков Ю.А.^{1,2}, Киселев М.Г.¹

¹*ИХР РАН, Лаборатория ЯМР спектроскопии и численных методов исследования жидкостей, Иваново*

²*МИЭМ НИУ ВШЭ, Департамент прикладной математики, Москва*

urabudkov@rambler.ru, ybudkov@hse.ru

Явление сонерастворимости (co-nonsolvency) является одним из самых загадочных явлений в физике полимеров. Сонерастворимость - это нерастворимость некоторого полимера в смеси двух хороших растворителей [1]. В бесконечно разбавленных растворах полимеров сонерастворимость проявляется как переход клубок-глобула полимерной цепи при определенном значении мольной доли соразтворителя [1]. Важность этого явления обусловлена тем, что оно проявляется как в растворах биологических [2], так и синтетических [3] полимеров. Несмотря на большие усилия теоретиков [1-3] и экспериментаторов [4-6] в изучении этого явления, микроскопический механизм сонерастворимости остается до сих пор до конца неясным. В докладе будет представлена разработанная недавно авторами статистико-термодинамическая модель [7] полимерной цепи в бинарной смеси хороших растворителей, предсказывающая явление сонерастворимости, т.е. коллапс полимерной цепи при определенном значении состава смешанного растворителя, как в жидкофазной, так и в сверхкритической областях параметров состояния бинарной смеси. Будет показано, что с термодинамической точки зрения сонерастворимость обусловлена энтальпийно-энтропийной компенсацией. Будет также показано, что разработанная модель качественно согласуется с экспериментальными данными для PNIPAM в смеси вода/метанол [8,9].

Литература:

1. Schild Howard G., Muthukumar M. and Tirrell David A. // *Macromolecules*.1991.V. 24 P. 948.

2. Hofmann Christian H., Grobelny Sebastian, ErIkamp Mirko, Winter Roland and Richtering Walter // Polymer. 2014. V. 55 P. 2000.
3. Wolf B.A. and Willms M.M. // Macromol. Chem. 1978. V. 119 P. 2265.
4. Tanaka Fumihiko, Koga Tsuyoshi and Winnik F. M. // Phys. Rev. Lett. 2008. V 101. P. 028302.
5. Mukherji Debashish and Kremer Kurt // Macromolecules. 2013. V. 46. P. 9158.
6. Mukherji D., Marques C. M. and Kremer K. // Nat. Commun. 2014. V. 5 P. 4882.
7. Yu. A. Budkov, A. L. Kolesnikov, N. N. Kalikin and M. G.Kiselev // Euro. Phys. Lett. 2016. V. 114 P. 46004.
8. Wang Tao, Liu Guangming, Zhang Guangzhao and Craig Vincent S. J. // Langmuir. 2012. V. 28 P.189.
9. Zhang Guangzhao and Wu Chi // Phys. Rev. Lett. 2001. V.86 P. 822.

OR-6

FLEXIBLE POLYMER CHAIN COLLAPSE IN BINARY MIXTURE OF GOOD SOLVENTS

Budkov Yu.A.^{1,2}, Kiselev M.G.¹

¹ *G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo*

² *Department of Applied Mathematics, National Research University Higher School of Economics, Moscow*

urabudkov@rambler.ru, ybudkov@hse.ru

Co-nonsolvency is one of the most enigmatic phenomena in polymer physical chemistry. Co-nonsolvency is an insolubility of a polymer in a binary mixture of good solvents [1]. In the dilute polymer solutions co-nonsolvency manifests themselves as the coil-globule transition at the certain value of the co-solvent mole fraction [1]. Importance of the co-nonsolvency is related to the fact that it is generic physical phenomenon, taking place in both the solutions of biological macromolecules [2] and the solutions of synthetic polymers [3]. Despite the great efforts of both the theoreticians [1-3] and experimentalists [4-6] in the co-nonsolvency investigation, its microscopic mechanism and thermodynamic nature remain partially misunderstood till now. In present report recently developed statistical model [7] of the flexible polymer chain immersed to the binary mixture of good solvents, predicting the co-nonsolvency, i.e. polymer chain collapse at the certain value of the solvent composition will be presented. It will be demonstrated that co-nonsolvency can take place in both the liquid-state and the supercritical regions of the binary mixture state parameters. The co-nonsolvency thermodynamic nature will be also discussed. It will be shown that the main outcomes of the developed model are in qualitative agreement with the experimental investigations of PNIPAM in water/methanol mixture [8,9].

References:

1. Schild Howard G., Muthukumar M. and Tirrell David A. // *Macromolecules*.1991.V. 24 P. 948.
2. Hofmann Christian H., Grobelny Sebastian, Erkkamp Mirko, Winter Roland and

- Richtering Walter // Polymer. 2014. V. 55 P. 2000.
3. Wolf B.A. and Willms M.M. // Macromol. Chem. 1978. V. 119 P. 2265.
 4. Tanaka Fumihiko, Koga Tsuyoshi and Winnik F. M. // Phys. Rev. Lett. 2008. V 101. P. 028302.
 5. Mukherji Debashish and Kremer Kurt // Macromolecules. 2013. V. 46. P. 9158.
 6. Mukherji D., Marques C. M. and Kremer K. // Nat. Commun.. 2014. V. 5 P. 4882.
 7. Yu. A. Budkov, A. L. Kolesnikov, N. N. Kalikin and M. G.Kiselev // Euro. Phys. Lett. 2016. V. 114 P. 46004.
 8. Wang Tao, Liu Guangming, Zhang Guangzhao and Craig Vincent S. J. // Langmuir. 2012. V. 28 P.189.
 9. Zhang Guangzhao and Wu Chi // Phys. Rev. Lett. 2001. V.86 P. 822.

УД-7

**МЕТОД ЭПР ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ ИЛИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ В СКФ**

Голубева Е.Н., Чумакова Н.А.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

legol@mail.ru

Доклад посвящен анализу возможностей и перспектив использования метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в варианте методики спинового зонда для определения структуры и свойств как самих сверхкритических флюидов, так и функциональных полимерных материалов, получаемых в СКФ. На основании литературных данных, а также результатов собственных экспериментов рассматриваются следующие вопросы:

- ЭПР исследование кластеризации в околотитической области (увеличение локальной плотности СКФ вблизи молекул спинового зонда, ускорение гейзенберговского спинового обмена [1]);

- ЭПР диагностика полимерных материалов, полученных с использованием СКФ с одновременной импрегнацией стабильными парамагнитными веществами. Макроскопическое и микроскопическое распределение допирующих веществ в полимерной матрице. Локализация и подвижность молекул допанта [2-4];

- импрегнирование биоразлагаемых полимеров биологически активными парамагнитными веществами. Кинетические закономерности выхода парамагнитных соединений из полимерных структур в буферные растворы и биологические жидкости. Перспективы использования метода ЭПР для изучения механизмов гидролитической диссоциации полимерных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 16-03-00333, 17-02-00445).

1. Шаулов А.Ю. и др. ЖЭТФ. 1972. Т.63. С.157.

2. Harbron E.J. et al. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2005. V.43. P.2097.

3. Копылов А.С. и др. СКФ-ТП. 2013. Т.8. С.78.

4. Голубева Е.Н. и др. СКФ-ТП 2016. Т.11. С.32.

OR-7

**AN EPR METHOD FOR DIAGNOSTICS OF POLYMER MATERIALS
OBTAINED OR MODIFIED IN SCF**

Golubeva E.N., Chumakova N.A.

Chemical Faculty of Lomonosov Moscow State University; Moscow

legol@mail.ru

The analysis of possibilities and prospects for using the electron paramagnetic resonance (EPR) method in the variant of spin probe technique for determination of the structure and properties of both supercritical fluids and functional polymeric materials obtained in SCF. Based on the literature data and the results of our own experiments, the following issues are considered:

- EPR study of clusterization in the near-critical region (the increase of the local density of SCF in the spin probe molecules area, acceleration of the Heisenberg spin exchange [1]);
- EPR diagnostics of polymeric materials obtained using SCF with simultaneous impregnation by stable paramagnetic substances. Macroscopic and microscopic distribution of doping substances in polymer matrixes. Localization and mobility of dopant molecules [2-4];
- impregnation of biodegradable polymers with biologically active paramagnetic substances. Kinetic regularities of the yield of paramagnetic compounds from polymeric structures to buffer solutions and biological fluids. Prospects for using the EPR method for studying mechanisms of hydrolytic dissociation of polymeric materials.

The research was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grants 16-03-00333, 17-02-00445).

1. Shaulov A.Yu. et al. JETP. 1972. T.63. P.157.
2. Harbron E.J. et. al. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2005. V.43. P.2097.
3. Kopylov A.S. et. al. SCF-TP. 2013. T.8. P.78.
4. Golubeva E.N. et. al.. SCF-TP 2016. T.11. P.32.

УД-8

**СОЗДАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЗАДАЧ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ
МЕДИЦИНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂**

Евлашин С.А.¹, Дьяконов П.В.², Минаев Н.В.³, Дагесян С.А.⁴, Суетин Н.В.²,

Тимашев П.С.³, Баграташвили В.Н.³

¹*Центр по проектированию, производственным технологиям и материалам,
Сколковский Институт Науки и Технологий, Москва*

²*НИИЯФ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

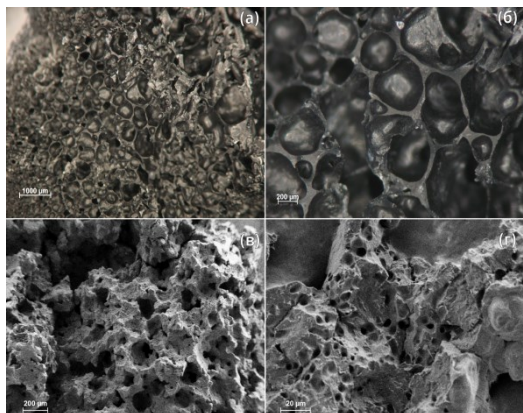
³*ФНИЦ "КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА" РАН, Москва*

⁴*Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

s.evlashin@skoltech.ru

Для задач регенеративной медицины необходимо разрабатывать пористые материалы, которые обладают определенным набором свойств быть биосовместимыми и биоразлагаемыми. Для сращивания костных тканей необходимы материалы, которые обладают определенным размером пор и определенными механическими свойствами, для сращивания нервных тканей предпочтительными являются материалы с электронной проводимостью, которая обеспечивает быструю пролиферацию тканей. На сегодняшний день существует много различных материалов, которые могут использоваться в качестве скаффолдов для сращивания тканей. Среди таких материалов металлы, полимеры, графен, минералы и др. [1]. В последнее время большое внимание уделяется графену и материалом на его основе. Как продемонстрировано в ряде работ, графен способствует более активному разрастанию стволовых клеток [2, 3] и обеспечивает электронную проводимость [4].

Для создания скоффолдов могут использоваться самые различные методы, среди которых печать, прессование, растворение, структурирование и т. д. [5]. В работах [6-8] было продемонстрировано, что ϵ -поликапролактон может быть вспенен с использованием сверхкритической среды диоксида углерода [6-8]. Поликапролактон является биосовместимым материалом и может быть использован для задач регенеративной медицины.



В данной работе мы используем сверхкритическую среду для вспенивания композитного материала на основе ϵ -поликапролактона и восстановленного оксида графена. Снимки с оптического и электронного микроскопа представлены на рисунке. В работе проводится исследование

влияния режимов вспенивания на структурные и механические свойства получаемого материала.

Благодарности

Данная работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ № СП-1493.2016.4

Литература

- [1] Journal of tissue engineering and regenerative medicine. – 2007. – Т. 1. – №. 4. – С. 245-260.
- [2] ACS nano. 2011. V. 5(6). p. 4670-4678.
- [3] Carbon. – 2017. – Т. 116. – С. 615-624.
- [4] ACS Nano. – 2015. – Т. 9. – №. 4. – С. 4636-4648.
- [5] Pan Stanford Publishing, 2014.
- [6] Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2016. – Т. 11. – №. 2. – С. 63-74.
- [7] The Journal of Supercritical Fluids. 2016. V. 117. p. 279-288.
- [8] The Journal of supercritical fluids. 2007. V. 41. №. 2. p. 299-310.

OR-8

**CREATION OF MATERIALS FOR PURPOSES OF REGENERATIVE
MEDICINE WITH THE USE OF SUPERCRITICAL CO₂**

Evlashin S.A.¹, Dyakonov P.V.², Minaev N.V.³, Dagesyan S.A.⁴, Suetin N.V.²,
Timashev P.S.³, Bagratashvili V.N.³

¹*Center for Design, Manufacturing & Materials, Skolkovo Institute of Science and Technology Skolkovo, Moscow*

²*Skobel'tsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, Moscow*

³*Institute of Photonic Technologies, Research center "Crystallography and Photonics", RAS, Moscow*

⁴*Faculty of Physics, Moscow State University, Moscow*

s.evlashin@skoltech.ru

Regenerative medicine requires the development of porous materials that possess certain properties. They need to be biocompatible and biodegradable. The major peculiarity of materials for bone proliferation is a definite size of pores and certain mechanical properties of the material. Nerve tissue union requires materials with high electronic conduction that provide rapid proliferation of tissues. There are many different materials that can be used as scaffolds for tissue proliferation now. For instance, metals, polymers, graphene, minerals etc. Recently, graphene and materials based on it have drawn much attention of scientists all over the world. As it was represented in a number of researches, graphene enhances the growth of stem cells and provides high electronic conduction.

A great variety of methods can be used in order to create scaffolds. For instance, printing, pressing, dissolving, structuring etc. It was demonstrated in ϵ -polycaprolactone can be foamed using supercritical carbon dioxide. The influence of synthesis parameters on the obtained properties of the material is demonstrated in the papers. Polycaprolactone is a biocompatible material and can be effectively used for the purposes of regenerative medicine. In this work supercritical medium was used for foaming composite materials based on reduced oxide graphene and ϵ -polycaprolactone. We study the impact of foaming regimes on the structural and mechanical properties of the obtained material.

This research was carried out with the support of the President's scholarship No. SP-1493.2016.4

**УПРАВЛЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ В ПРОЦЕССАХ РАЗДЕЛЕНИЯ
СМЕСЕЙ ВЕЩЕСТВ С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ
ФЛЮИДОВ**

Покровский О.И.¹, Устинович К.Б.¹, Воробей А.М.^{1,2}, Костенко М.О.^{1,2},
Прокопчук Д.И.³, Усович О.И.¹, Паренаго О.О.^{1,2}, Овчинников Д.В.⁴, Косяков
Д.С.⁴, Лунин В.В.^{1,2}

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

²*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

³*Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта,
Калининград*

⁴*Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика»
Северного (Арктического) Федерального Университета, Архангельск*

oleg.pokrovskiy@supercritical.ru

При использовании сверхкритических флюидных технологий (СКФТ) для разделения смесей веществ часто возникает необходимость обеспечить высокую селективность извлечения целевых компонентов. Нередко выгода от замены традиционных жидкостных сепарационных технологий на СКФТ реализуется в полной мере в том случае, если одна СКФТ заменяет собой сразу несколько жидкостных ступеней выделения и очистки. Замена привычной технологии с отлаженной инфраструктурой на новую, неотлаженную, всегда сопряжена с высокими переходными издержками, что тормозит внедрение СКФТ в производство. Однако если с использованием СКФТ удаётся обеспечить более высокую селективность извлечения целевых веществ и за счёт этого сократить число стадий downstream-процесса, то переход на данные технологии становится экономически оправданным.

В ИОНХ РАН разрабатываются подходы к управлению селективностью в различных сепарационных СКФТ, таких как сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ), сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ), сверхкритическое антисольвентное осаждение (SAS). Совместное рассмотрение этих СКФТ в прицеле управления селективностью позволяет выделить

основные факторы, влияющие на избирательность извлечения. К ним относятся химический состав флюида, тип сорбента (при наличии), давление и температура.

Под химическим составом флюида понимается тип основного компонента флюида, а также тип и доля сорботорителя. Основным компонентом флюида в разделительных СКФТ чаще всего выступает CO_2 , однако могут также применяться различные фреоны (R22, R23, R134a), диметиловый эфир, низшие углеводороды, аммиак. Чаще всего применение этих веществ вместо CO_2 связано с необходимостью увеличить растворяющую способность флюида при сохранении автоматической очистки от растворителя при сбросе давления. Выбор флюида может использоваться для управления селективностью в методе СФЭ, что отличает его от других сепарационных СКФТ. В СФХ и SAS CO_2 практически всегда является основным компонентом флюида, а управление растворяющей способностью осуществляется путём подбора типа и доли сорботорителя. В SAS как в сепарационном процессе этот фактор является основным. В СФХ он играет несколько меньшую, но существенную роль, при этом характер влияния типа и содержания сорботорителя на селективность зависит от специфических взаимодействий молекул сорботорителя с CO_2 [1]. В препаративной СФЭ сорботорители используются сравнительно редко, поскольку они нивелируют ключевое преимущество метода.

Тип сорбента является главным фактором управления селективностью в методе СФХ; подбор сорбента - ключевой шаг разработки препаративной СФХ-методики [2]. Несмотря на наличие классификаций видов сорбентов для СФХ, на практике поиск по-прежнему чаще всего осуществляется методом слепого перебора. Также сорбент является важным параметром процесса в предложенном нами методе разделения смесей веществ, основанном на онлайн-совмещении СФЭ с избирательной сорбцией из сверхкритического раствора (СФЭИС). В СФЭИС селективность обеспечивается совместной оптимизацией типа сорбента и параметров состояния флюида.

Давление как фактор контроля плотности флюида используется для фракционирования смесей на классы веществ по растворимости, прежде всего в

СФЭ и СФЭИС. В СФЭ давление позволяет разделять легколетучие от нелетучих компонентов экстрактов, некоторые классы жиров и жирорастворимых веществ. В СФЭИС давление используется как фактор управления десорбирующей способностью флюида на сорбционной стадии. В SAS давление может выступать как фактор управления селективностью осаждения при использовании его для контроля фазового состояния смеси растворитель - антирастворитель. При этом в методе СФХ в его современном варианте давление даёт незначительный вклад в селективность и практически не используется при оптимизации методик разделения, что полностью противоречит устоявшемуся ранее видению роли этого параметра в данном виде хроматографии [3].

Температура существенно влияет практически на все аспекты любого сепарационного СКФ-процесса. Однако в случае сжиженных газов, которым посвящено настоящее исследование, вызываемые ею изменения разнонаправленны, что делает интегральный эффект непредсказуемым. По этой причине к температуре как к фактору управления селективностью при работе со сжиженными газами прибегают в том случае, если остальные факторы не позволили решить поставленную задачу. В особых сепарационных СКФ-процессах температура используется для точечного управления селективностью не через контроль растворяющей способности, а путём управления другими параметрами процесса.

В докладе будут рассмотрены примеры использования названных параметров для управления селективностью выделения целевых веществ различными СКФТ из модельных смесей и реальных объектов.

Благодарности

В части метода СФЭИС работа была выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН, проект № III.5.12, метода СФХ - при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 14-33-00017; метода SAS - при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, грант № 17-03-01134.

Литература

1. O. I. Pokrovskiy, K.B. Ustinovich, O.I. Usovich, O.O. Parenago, V.V. Lunin, D.V. Ovchinnikov, D.S. Kosyakov. J. Chromatogr. A. - 2017. - Vol. 1479. - P. 177.
2. О.И. Покровский. Диссер. ... канд. хим. наук. - Москва, 2013 г. - 126 с.
3. Р. Смит. Сверхкритическая флюидная хроматография. - М.: Мир, 1991. - 280 с.

**SELECTIVITY MANAGEMENT IN SEPARATION PROCESSES USING
SUPERCRITICAL FLUIDS**

Pokrovskiy O.I.¹, Ustinovich K.B.¹, Vorobei A.M.^{1,2}, Kostenko M.O.^{1,2},
Prokopchuk D.I.³, Usovich O.I.¹, Parenago O.O.^{1,2}, Ovchinnikov D.V.⁴, Kosyakov
D.S.⁴, Lunin V.V.^{1,2}

¹*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow*

²*Lomonosov Moscow State University, Chemical Department, Moscow*

³*Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad*

⁴*Nothern (Arctic) Federal University, Core Facility Center «Arktika», Arkhangelsk*

oleg.pokrovskiy@supercritical.ru

When supercritical fluid technologies (SCFT) are used in separation processes a request for increased separation selectivity often rises. Benefits from moving from traditional liquid separation technologies to SCFT are sometimes fulfilled only if a chosen SCFT replaces several traditional separation steps simultaneously. A shift from a traditional accepted technology to a new, unaccustomed one always entails high transaction costs which hinders the implementation of SCFTs in industry. But if SCFT provides higher separation selectivity and thus allow decreasing the number of purification steps in a downstream process, then a transfer to these technologies becomes economically reasonable.

In IGIC RAS we develop approaches to selectivity management in various separational SCFTs such as supercritical fluid extraction (SFE), supercritical fluid chromatography (SFC), supercritical anti-solvent recrystallization (SAS). A combined analysis of these SCFTs in the view of selectivity managements allows pointing out the main factors affecting separation selectivity. They are: fluid chemical composition, sorbent type (when sorbent is used), pressure and temperature.

Fluid chemical composition comprises the type of the main fluid component as well as the type and the fraction of the modifier, cosolvent or entrainer. Main fluid component in separation SCFT is most frequently CO₂, but also various freons (R22, R23, R134a), dimethyl ether, lower hydrocarbons and ammonia can be used. A desire to use these solvents instead of CO₂ is typically caused by the need to increase fluid

solvation power while saving the benefit of solvent automatic removal by pressure release. Fluid's choice for selectivity control can be practical in SFE which differs it from other separation SCFTs. In both SAS and SFC CO₂ is almost always the main fluid component, and selectivity management is performed via cosolvent type and concentration. In SAS as a separation technique this factor is the main one. In SFC it plays a somewhat smaller role, but important nonetheless, and the influence of cosolvent type and concentration on selectivity depends on specific CO₂ - cosolvent intermolecular interactions [1]. In preparative SFE cosolvent are seldom used since they level off the key benefit of this method.

Sorbent type is the main selectivity management factor in SFC; stationary phase choice is a key step in preparative SFC method development [2]. Despite the existence of SFC stationary phase classifications blind screening is still the most frequently used method for sorbent type optimization in real practice. Sorbent is also an important process parameter in a separation method newly developed in our lab which is based on an online combination of SFE with the selective adsorption from the supercritical solution (SFESA). In SFESA selectivity is managed by an interdependent optimization of sorbent type and fluid's parameters of state.

Pressure as a fluid density control factor is used for fractionating mixtures by components chemical classes, mainly in SFE and SFESA. In SFE pressure tuning allows separating volatiles from non-volatiles and fractionating some classes of lipids and fat-soluble compounds. In SFESA pressure is used as a tool for operating fluid's elution strength at the sorption part. In SAS pressure can be seen as a selectivity management factor if it is used for the control of the phase state of solvent - antisolvent mixture. In modern SFC pressure gives an insignificant contribution into selectivity and is barely used in method development, which is contradictory to a previously established view on the role of this parameter in this branch of chromatography [3].

Temperature has a substantial effect on practically every aspect of any SCF separation technique. However, in case of dense gases, which are the subject of our research, different changes caused by temperature can lead to opposite effects on selectivity, which makes an overall effect unpredictable. For this reason, temperature

as a selectivity control factor is used with dense gases primarily when other process parameters failed to solve the task. In some special separation SCF-techniques temperature might be used for selectivity tuning not via solvating power control but via its effect on other process characteristics.

Examples of the uses of the aforementioned parameters for separation selectivity management in various SCF technologies will be given in the report.

Acknowledgements

Part of this work concerning SFESA method was financially supported by Chemistry department of Russia Academy of Sciences, project No. III.5.12, concerning SFC - by Russian Scientific Foundation, grant No. 14-33-00017; concerning SAS - by Russian Foundation for Basic Research, grant No. 17-03-01134.

Literature

1. O.I. Pokrovskiy, K.B. Ustinovich, O.I. Usovich, O.O. Parenago, V.V. Lunin, D.V. Ovchinnikov, D.S. Kosyakov. *J. Chromatogr. A.* - 2017. - Vol. 1479. - P. 177.
2. O.I. Pokrovskiy. PhD Thesis. - Moscow, 2013. - 126 p.
3. R. Smith. *Supercritical Fluid Chromatography.* - RSC Chromatography Monographs, 1989. - 238 p.

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ
ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА
АЛЬГИНАТ-КАЛЬЦИЕВОМ АЭРОГЕЛЕ, В ОКИСЛЕНИИ
ТРИПТОФАНА**

КОПЫЛОВ А.С.¹, Савко М.А.¹, Зархина Т.С.¹, Ловская Д.Д.², Лебедев А.Е.²,
Меньшутина Н.В.², Соловьева А.Б.¹

¹*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва*

²*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Москва*

via_cetra@mail.ru

Получены фотокаталитические системы на основе тетрафенилпорфиринов, эффективных в генерации синглетного кислорода, иммобилизованных на альгинат-кальциевых твердых гелях – ксерогеле и криогеле, полученных в условиях тепловой сушки на воздухе и лиофильной сушки в вакууме, соответственно, а также аэрогеле при сушке в автоклаве в среде сверхкритического диоксида углерода. В качестве модельной реакции для определения эффективности создаваемых систем изучался процесс фотоокисления триптофана в водной среде. Было обнаружено, что системы порфирин/аэрогель сохраняют исходную каталитическую активность даже при многократном их использовании в процессе фотоокисления, что позволяет создавать на их основе препараты для фотодинамической терапии ран.

Показано, что константа скорости окисления триптофана для системы порфирин/аэрогель более чем в 5 раз превышает соответствующие константы скорости для аналогичных систем на основе ксерогеля и криогеля. Для установления возможных причин таких различий использовался метод термогравитационного анализа формируемых систем. Установлено, что при термоокислительной деструкции альгината натрия и ксеро- и криогелей в интервале температур 550-590°C для данных образцов характерно интенсивное тепловыделение, сопровождающееся резкой потерей массы. Для аэрогеля такого эффекта не наблюдалось, а при температуре 590°C происходило лишь

формирование большого коксового остатка. На основе этих данных было сделано заключение о формировании в условиях сверхкритической сушки аэрогеля с более развитой надмолекулярной структурой, возможно, за счет образования дополнительных комплексных связей ионов кальция с фрагментами гликозидных колец, что обуславливало повышенную термостабильность таких систем.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-13-10295).

OR-10

**PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TETRAPHENYLPORPHYRINS
IMMOBILIZED ON ALGINATE-CALCIUM AIRGEL IN TRYPTOPHAN
OXIDATION**

Kopylov A.S.¹, Savko M.A.¹, Zarkhina T.S.¹, Lovskaya D.D.², Lebedev A.E.²,
Menshutina N.V.², Solovieva A.B.¹

¹ *N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow*

² *D. Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow*

via_cetra@mail.ru

The photocatalytic systems based on tetraphenylporphyrins (effective compound for singlet oxygen generation) were prepared by immobilization on alginate-calcium solid gels – xerogel and cryogel received by warming drying on air and freezing drying in vacuum, respectively, as well as on airgel received by drying in the supercritical carbon dioxide. As a model reaction for determining the efficiency of the systems being developed, the process of photo-oxidation of tryptophan in an aqueous medium was studied. It has been found that the resulting porphyrin / airgel systems retain their original catalytic activity even if they are used many times in the process of photo-oxidation. It allows the creating preparations on their basis for both photodynamic therapy of wounds and treatment of superficial damages of the skin.

It was shown that the rate constant of tryptophan oxidation for the porphyrin / airgel system is more than 5 times higher than the corresponding rate constants for similar systems based on xerogel and cryogel. The method of thermogravimetric analysis of the generated systems has been used to establish the possible reasons for such differences. It was found that during thermal oxidative destruction of sodium alginate and xerogels and cryogels in the temperature range 550-590°C, these samples are characterized by intense heat release accompanied by a sharp loss of mass. For an airgel, such an effect was not observed, and only the formation of a large coke residue was happened at a temperature of 590°C. On the basis of these data, a conclusion was drawn, that an airgel was formed under supercritical drying conditions with a more developed supramolecular structure, possibly due to the formation of additional complex bonds of calcium ions with fragments of glycosidic rings, which caused an increased thermal stability of such systems.

This work was supported by the RSF (grant № 16-13-10295).

OR-11

**THE LOCAL STRUCTURE OF SUB- AND SUPERCRITICAL WATER AS
STUDIED BY FTIR SPECTROSCOPY AND MOLECULAR DYNAMICS
SIMULATIONS**

Tassaing T.², Kiselev M.³, Idrissi A.¹

¹*Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman Bâtiment C5 - UMR 8516
CNRS-Université de Lille1, Sciences et Technologies (France)*

²*Institut des Sciences Moléculaires, UMR n° 5255 CNRS-Université Bordeaux, 351,
Cours de la Libération (France)*

³*Institute of solution chemistry RAS, Ivanovo, Russia*

The purpose of this contribution is to show how infrared absorption spectroscopy and molecular dynamics simulations can give detailed information on the evolution of the local order of sub- and supercritical water along the isobar 22 MPa and in the temperature range between 293K and 693K. Infrared absorption measurements were performed along this isobar using an isotopic water mixture of D₂O and H₂O with the molar ratio of 1:20 leading to a mixture of D₂O, HOD and H₂O with molar proportions of 1:40:400, respectively. The evolution of the shape of the infrared profiles associated with the O-D stretching mode of HOD and the combinations $\nu_3 + \nu_2$ and $\nu_3 + \nu_1$ of H₂O reveal a progressive weakening upon the temperature increase of the hydrogen bond network existing in liquid water at room temperature. In order to get a molecular description of such experimental results, Molecular Dynamics simulations of water were performed using a cubic simulation box consisting of 864 water molecules modeled with the TIP4P potential in the (N,P,T) ensemble. We have characterized the local structure using the nearest neighbour radial and orientation distributions, the Voronoi polyhedral and the tetrahedral distributions of water molecules. Our results show that with increasing the temperature, the average distance between two water molecules increases, the local density around a water molecule decreases particularly when the temperature is close to the critical one and finally the tetrahedral distributions shift to lower values indicating the distortion of the tetrahedral distribution. These results correlate with the weakening of the hydrogen bond interaction between two water molecules and then to the shift of the OH vibration frequency to lower values in accordance with the infrared results.

УД-12

СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Гавриленко А.В.¹, Степачёва А.А.¹, Маркова М.Е.², Молчанов В.П.¹, Матвеева В.Г.^{1,2}, Сульман Э.М.¹

¹*Тверской государственный технический университет, Тверь*

²*Тверской государственный университет, Тверь*

sulman@online.tver.ru

Суб- и сверхкритические технологии давно нашли широкое применение в химии, что обусловлено, прежде всего, их уникальными свойствами. Они используются при экстракции, хроматографировании, как растворитель для проведения многих гетерогенных процессов. Уникальные свойства сверхкритических жидкостей послужили основой их применения в синтезе катализаторов для различных процессов. Создание композиционных материалов, в том числе и катализаторов, с использованием сверхкритических технологий, как правило, достигается двумя путями. Формирование частиц может осуществляться либо физической трансформацией, либо с помощью химических реакций. В последнем случае сверхкритический флюид служит реакционной средой синтеза различных соединений (металлов, оксидов, нитридов, сульфидов и т.д.) микро- и наномасштабов [1]. Получение различных материалов с установленными характеристиками (размер, морфология, структура и состав частиц) может быть достигнуто выбором специфических операционных параметров: природы растворителя, температуры, давления, природы реагентов и т.д. [2].

В данной работе были синтезированы кобальтсодержащие катализаторы на основе оксида кремния с использованием субкритической воды (H₂O) (Т_{кр} = 374°C, Р_{кр} = 22.06 МПа) и субкритического изопропанола (ИПС) (Т_{кр} = 235.6°C, Р_{кр} = 5.38 МПа). Синтез катализаторов проводился в реакторе высокого давления PARR-4307 (ParrInstrument, USA). В реактор вносили 1 г оксида кремния, хлорид кобальта в расчете 10% (масс.) кобальта и 0.1 г гидрокарбоната натрия (в качестве восстанавливающего агента) в 30 мл растворителя (вода или изопропиловый спирт). Процесс проводили при

рабочем давлении азота 4.0 МПа и температуре 200°C. Время проведения синтеза составляло 1 час. После окончания процесса катализатор отфильтровывали, промывали используемым растворителем и сушили при температуре 70°C. Синтезированные катализаторы характеризовали с помощью методов низкотемпературной адсорбции азота и рентенофотоэлектронной спектроскопии. Характеристики синтезированных катализаторов представлены в Таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химическое исследование кобальтсодержащих катализаторов

Образец	$S_{БЭТ}^*$, м ² /г	$V_{пор}^*$, мл/г	$d_{пор}^*$, нм	Содержание Со на поверхности**, (ат.) %	Соединение кобальта** [3]
SiO ₂	389	0.26	<6	-	-
Co/SiO ₂ (H ₂ O)	131	0.22	<6, 6-10, 12-16	11.79	[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺
Co/SiO ₂ (ИПС)	327	0.21	<6, 6-8	1.26	Co(OH) ₂

* на основе низкотемпературной адсорбции азота

** на основе рентенофотоэлектронной спектроскопии

Площадь поверхности синтезированных катализаторов растет в ряду субкритическая вода – субкритический изопропанол (Таблица 1), в этом же ряду снижается содержание кобальта на поверхности оксида кремния. Интересно отметить, что объем пор катализатора практически не зависит от используемого растворителя, что позволяет предположить, что кобальт распределяется в порах носителя тонким слоем при синтезе катализатора в среде субкритической воды. Во всех образцах кобальт представлен в окисленной форме, при этом, в неводном растворителе основным соединением является гидроксид кобальта, в то время как в среде субкритической воды кобальт представлен аквакатионом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект 17-08-00609).

Литература:

[1] Cansell F., Aymonier C., Loppinet-Serani A. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2003. Vol. 7. P. 331.

[2] Aymonier C., Loppinet-Serani A., Reveron H., Garrabos Y., Cansell F. // J. of Supercritical Fluids. 2006. Vol. 38. P. 242.

[3] Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G.E. // Perkin-Elmer Corp. Minnesota. 1979. P. 192.

CATALYST SYNTHESIS IN SUPERCRITICAL CONDITIONS

Gavrilenko A.V.¹, Stepacheva A.A.¹, Markova M.E.², Molchanov V.P.¹, Matveeva V.G.^{1,2}, Sulman E.M.¹

¹*Tver State Technical University, Tver*

²*Tver State University, Tver*

sulman@online.tver.ru

Sub- and supercritical technologies found a wide application in chemistry that is determined by the unique properties of supercritical fluids (SCF). SCF are widely used in extraction, chromatography, as the solvents for various heterogeneous reactions. The unique properties of SCF are the base of its using in the catalysts synthesis. The synthesis of the composition materials, in particular, catalysts with the use of supercritical technologies is generally performed by two ways: physical transformation and chemical reactions. In the last case SCF is used as the reaction medium for the synthesis of different compounds (metals, oxides, nitrides, sulphides etc.) in micro- and nanoscales [1]. The production of various materials with the desired properties (size, morphology, particle structure and composition) can be reached by the choosing of specific operation parameters: solvent nature, temperature, pressure, reactants nature etc. [2].

In the current work Co-containing catalysts on the base of silica were synthesised using subcritical water (H₂O) (T_c = 374°C, P_c = 22.06 MPa) and subcritical isopropyl alcohol (IPA) (T_c = 235.6°C, P_c = 5.38 MPa). The catalysts synthesis was carried out in high-pressure reactor PARR-4307 (Parr Instrument, USA). 1 g of silica, cobalt chloride 10% (mass.) and 0.1 g of sodium hydrocarbonate (as the reducing agent) in 30 mL of the solvent (water or IPA) were inputted into the reactor. The process was conducted at nitrogen pressure 4.0 MPa and temperature 200°C. The time of the synthesis was 1 h. After the process, the resulting catalysts were filtered, washed with the solvent used in the synthesis and dried at 70°C. The obtained catalysts were characterised by low-temperature nitrogen physisorption and X-Ray photoelectron spectroscopy. The catalysts characteristics are presented in Table 1.

Table 1 – Physics-chemical properties of the synthesised catalysts

Sample	S _{BET} *, m ² /g	V _{pore} *, mL/g	D _{pore} *, nm	Co concentration on the surface**, (at. %)	Co form** [3]
SiO ₂	389	0.26	<6	-	-
Co/SiO ₂ (H ₂ O)	131	0.22	<6, 6-10, 12-16	11.79	[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺
Co/SiO ₂ (IPA)	327	0.21	<6, 6-8	1.26	Co(OH) ₂

* on the base of the low-temperature nitrogen physisorption results

** on the base of the X-Ray photoelectron spectroscopy results

As it can be seen from Table 1, the surface area of the catalyst synthesised in subcritical IPA is higher as compared to the catalyst synthesised in subcritical water. Co concentration on the catalyst surface was found to be higher for the case of subcritical water using. This indicates the fuller deposition of Co on the silica surface. It is interesting to note that the catalyst pore volume practically does not depend on the used solvent. This allows proposing that cobalt in the catalyst synthesised in subcritical water is sub-allocated in the silica pores in the form of the thin film. Co in all samples is presented by the Co²⁺; the main Co compound in Co/SiO₂ (IPA) catalyst is cobalt hydroxide, while in Co/SiO₂ (H₂O) Co is presented by the complex of aqua cation.

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Researches (grant 17-08-00609).

References:

- [1] Cansell F., Aymonier C., Loppinet-Serani A. // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2003. Vol. 7.P. 331.
- [2] Aymonier C., Loppinet-Serani A., Reveron H., Garrabos Y., Cansell F. // *J. of Supercritical Fluids.* 2006. Vol. 38. P. 242.
- [3] Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G.E. // *Perkin-Elmer Corp. Minnesota.* 1979. P. 192.

УД-13

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ КАК КЛЮЧЕВОЙ ЭЛЕМЕНТ НОВОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЛАТФОРМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЁЛЫХ НЕФТЕЙ

Чибирияев А.М.^{1,2}, Кожевников И.В.¹, Шалыгин А.С.¹, Мартьянов О.Н.^{1,2}

¹ *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

² *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск*

chibiry@catalysis.ru

Основой современных технологических платформ глубокой переработки тяжелых, высоковязких и битуминозных нефтей, а также тяжелых нефтяных фракций (вакуумных и атмосферных остатков, битумов, гудронов и др.) являются каталитические гидрогенизационные процессы с участием газообразного водорода. К таким процессам причисляют гидроочистку, гидрооблагораживание и гидрокрекинг, в которых интервал рабочих температур изменяется в пределах 290–450°C. Однако постоянно возрастающие требования к экологической и технологической безопасности, к себестоимости получаемой нефтеперегонной продукции, а также к её качеству формируют глобальный запрос промышленности и общества на разработку и создание будущих новых технологических процессов нефтепереработки. Основой будущих новых процессов могло бы стать использование сверхкритических флюидов, таких как спирты, в качестве «риформинговой» реакционной среды. Высокая сольватирующая способность, хорошие Н-донорные и алкилирующие химические свойства, высокотемпературная инертность по отношению к металлу – материалу реакторов, низкая стоимость и высокая доступность – главные преимущества такой вспомогательной среды.

В данной работе изучен процесс некаталитической переработки асфальтенов – одного из самых сложно перерабатываемых компонентов тяжёлых нефтей, являющихся «высокотоксичными» каталитическими ядами и основными предшественниками коксовых отложений на катализаторах. Апгрейдинг асфальтенов проведён в сверхкритических низших спиртах при температуре

350°C. Для охарактеризования сути химических превращений, которые претерпевают асфальтены в данных реакционных условиях, были использованы методы ИК-Фурье- и ЯМР-спектроскопии с привлечением данных элементного и хроматографического анализа. Качественно оценён суммарный вклад разных типов органических реакций в процесс апгрейдинга асфальтенов, выявлены основные структурные различия продуктов разных фракций, показаны возможности сверхкритических спиртов как десульфирующих и деазотирующих агентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 15-19-00119).

**SUPERCRITICAL ALCOHOLS AS A KEY OF NEW TECHNOLOGY
PLATFORM FOR HEAVY CRUDE OILS UPGRADING**

Chibiryaev A.M.^{1,2}, Kozhevnikov I.V.¹, Shalygin A.S.¹, Martyanov O.N.^{1,2}

¹*Boriskov Institute of Catalysis, Siberian branch of the RAS, Novosibirsk*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk*

chibirv@catalysis.ru

The essence of modern technologies for deep processing of heavy crude, high-viscosity and bituminous oils, as well as heavy oil feedstocks (vacuum and atmospheric residues, bitumen etc.) are catalytic thermal hydrogenation processes with using of gaseous hydrogen. It is well-known processes including hydrotreating, hydrorefining and hydrocracking, in which the operating temperature range varies between 290–450°C. However, the ever-increasing demands on environmental and technology safety, the cost of the oil refined products, as well as its quality form the global request of industry and society to develop and implement new processes for oil refining and upgrading. The key element of new perspective processes could be the use of supercritical fluids, especially alcohols, as a "reforming" reaction medium. High solvating power, good H-donor and alkylating properties, high-temperature inertness regarding to a metal as a material of the reactor walls, low cost and high availability are the main advantages and benefits of the "auxiliary" reaction medium. In this research, the upgrading of asphaltenes that are one of the important components of heavy crude oils and heavy oil feedstocks is studied. Asphaltenes are known to poison the catalysts and are the main source of the coke deposits deactivating catalysts. Asphaltenes upgrading are performed in supercritical lower alcohols at 350°C. ATR–FTIR and NMR spectroscopies were used to characterize the main chemical transformations of asphaltenes during the reaction accompanied by the data of elemental and chromatographic analysis. The total contribution of different types of organic reactions to the asphaltenes upgrading process was *estimated* qualitatively, the main structural difference between the products of the main fractions were identified, and the capability of supercritical alcohols as *desulfurization* and *denitrogenation* treatment were shown.

This research was performed within Project No. 15-19-00119 of the Russian Science Foundation.

**ПЕРЕРАБОТКА КОМПОНЕНТОВ БИОМАССЫ В
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

Степачёва А.А.¹, Лакина Н.В.¹, Мовсесян Н.С.¹, Семенова А.М.¹,
Сальникова К.В.¹, Стригина В.А.¹, Михайлов С.П.², Матвеева В.Г.^{1,2},
Сульман Э.М.¹

¹Тверской государственной технической университет, Тверь

²Тверской государственной университет, Тверь

sulman@online.tver.ru

Переработка биомассы, на данный момент, является одним из приоритетных направлений химии и биотехнологии. Биомасса, в основном, позиционируется как альтернативный источник энергии, однако ее отдельные компоненты могут быть перспективным сырьем для производства реагентов тонкого химического синтеза [1].

В данной работе в сверхкритических условиях были проведены следующие процессы: (1) переэтерификация растительного масла метанолом в среде сверхкритического CO₂ (Т_{кр} = 30.75°C, Р_{кр} = 7.38 МПа) в присутствии биокатализаторов на основе липазы, иммобилизованных на магнитных наночастицах; (2) гидрирование фурфурола в среде сверхкритического CO₂ в присутствии Pt и Pd катализаторов, в том числе и магнитоотделяемых; (3) деоксигенирование стеариновой кислоты в среде сверхкритического гексана (Т_{кр} = 234.8°C, Р_{кр} = 2.998 МПа) в присутствии Pt, Pd и Ru катализаторов на основе сверхсшитого полистирола.

Биокатализаторы были синтезированы на основе липазы, иммобилизованной на модифицированную поверхность магнитных наночастиц цитратом натрия и аминопропилтриэтоксисиланом. Pt, Pd и Ru катализаторы на основе сверхсшитого полистирола марки MN-270 и магнитных наночастиц Fe₃O₄, полученных методами соосаждения и термолиза, были синтезированы пропиткой носителя растворами прекурсоров (Na₂PdCl₄, H₂PtCl₆, Ru(OH)₂Cl₂).

Для проведения реакций в среде сверхкритического диоксида углерода использовался реактор высокого давления Parr Instruments 4307 (США), с

общим объемом колбы 250 см³ и максимальным рабочим давлением 60 МПа. Для перекачивания углекислоты использовался плунжерный насос Supercritical 24 (США). Для проведения процесса деоксигенирования в среде сверхкритического гексана использовался шестиячеечный реактор Part Series 5000 Multiple Reactor system.

Переэтерификация растительного масла метанолом проводилась при следующих условиях: $T = 50^{\circ}\text{C}$, $P(\text{CO}_2) = 15.0$ МПа, время реакции 180 минут, в нейтральной среде с использованием в качестве катализатора “нативного” фермента липазы ($A = 200$ ед/мг), а также, синтезированных образцов биокатализаторов МНЧ/ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7/\text{Glu}/\text{Lip}$, МНЧ/ $\text{APTS}/\text{Glu}/\text{Lip}$. Анализ результатов реакции переэтерификации в среде сверхкритического диоксида углерода показал, что активность биокатализаторов Lip, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}/\text{Lip}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTS}/\text{Glu}/\text{Lip}$ составила 133 ед/мг, 120 ед/мг и 150 ед/мг, соответственно. Гидрирование фурфурола в среде сверхкритического CO_2 проводилось при следующих условиях: $T = 120^{\circ}\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 6.0$ МПа, объем фурфурола = 2 мл, $P(\text{CO}_2) = 16.0$ МПа, время реакции 450 минут. Анализ продуктов реакции показал, что в сверхкритике, процесс идет с образованием двух основных продуктов: фурфурилового и тетрагидрофурфурилового спиртов. Катализатор $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt-1\%}$ показал наибольшую активность в гидрировании фурфурола (конверсия субстрата составила 99.6%).

Деоксигенирование стеариновой кислоты проводилось при следующих условиях: $T = 250^{\circ}\text{C}$, $P(\text{N}_2) = 3.0$ МПа, $P_{\text{общ}} = 6.8$ МПа, $m_{\text{кат}} = 0.1$ г, $V_{\text{гекс}} = 30$ мл, $m_{\text{ск}} = 1$ г, время реакции 15 минут. Сравнение результатов деоксигенирования стеариновой кислоты показало, что при проведении процесса в сверхкритических условиях конверсия субстрата через 15 минут после начала реакции составила 40% и 100% без использования катализатора и в присутствии катализатора, соответственно. За это же время при типичных условиях (растворитель – додекан, $T = 250^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{общ}} = 1.0$ МПа) степень конверсии достигала лишь 5%. Наибольший выход продукта – 98.8% н-гептадекана – наблюдался в среде сверхкритического гексана при

использовании палладиевого катализатора на основе сверхсшитого полистирола с концентрацией палладия 1%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 15-13-20015) и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты 16-08-00041, 15-08-00305, 16-08-00158).

Литература:

[1] Alonso D.M., Bond J.Q., Dumesic J.A. // Green Chem. 2010. Vol. 12.P. 1493.

OR-14

BIOMASS COMPONENTS CONVERSION IN SUPERCRITICAL CONDITIONS

Stepacheva A.A.¹, Lakina N.V.¹, Movsesyan N.S.¹, Semenova A.M.¹,
Salnikova K.E.¹, Strigina V.A.¹, Mikhailov S.P.², Matveeva V.G.^{1,2}, Sulman E.M.¹

¹*Tver State Technical University, Tver*

²*Tver State University, Tver*

matveeva@science.tver.ru

Nowadays, biomass transformation is one of the focus areas of chemistry and biotechnology. Biomass is generally positioned as an alternative energy source, however, its individual components can be used as a prospective raw material for fine organic synthesis reactants production [1].

In the current work, the following processes were carried out in supercritical conditions: (i) vegetable oil transesterification with methanol in the medium of supercritical CO₂ (T_c = 30.75°C, P_c = 7.38 MPa) in the presence of biocatalysts based on lipase immobilized on magnetic nanoparticles; (ii) furfural hydrogenation in the supercritical CO₂ in the presence of Pt and Pd catalysts, particularly magnetically separable; (iii) stearic acid deoxygenation in the supercritical hexane (T_c = 234.8°C, P_c = 2.998 MPa) in the presence of Pt, Pd and Ru catalysts on the base of hypercrosslinked polystyrene.

The biocatalysts for transesterification process were synthesised on the base of lipase immobilised on the surface of magnetic nanoparticles modified with sodium citrate and aminopropyltriethoxysilane. Pt, Pd and Ru catalysts on the base of hypercrosslinked polystyrene MN-270 and magnetic nanoparticles Fe₃O₄ obtained by thermolysis and co-precipitation methods were synthesised by the impregnation of the support with metal precursor solutions (Na₂PdCl₄, H₂PtCl₆, Ru(OH)₂Cl₂).

The high-pressure reactor Parr Instruments 4307 (USA) (cell volume 250 cm³) was used for the processes conducted in the supercritical carbon dioxide. The plunger pump Supercritical 24 (USA) was used for carbon dioxide feeding. Six-cell reactor Parr Series 5000 Multiple Reactor System was used for deoxygenation process in supercritical hexane.

Vegetable oil transesterification with methanol was carried out at the following process conditions: $T = 50^{\circ}\text{C}$, $P(\text{CO}_2) = 15.0 \text{ MPa}$, reaction time 180 min. Native enzyme (lipase) and the synthesised biocatalyst samples $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7/\text{Glu}/\text{Lip}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTS}/\text{Glu}/\text{Lip}$ were used as the catalysts. The analysis of the results of the experiments on transesterification reaction in the supercritical CO_2 showed that the activity of the biocatalysts Lip, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7/\text{Lip}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTS}/\text{Glu}/\text{Lip}$ was 133 U/mg, 120 U/mg and 150 U/mg, respectively.

Furfural hydrogenation in the medium of supercritical CO_2 was carried out at the following conditions: $T = 120^{\circ}\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 6.0 \text{ MPa}$, furfural volume = 2 mL, $P(\text{CO}_2) = 16.0 \text{ MPa}$, reaction time 450 min. Reaction products analysis showed that the process at the supercritical conditions proceeded with the formation of two main products: furfuryl alcohol and tetrahydrofurfuryl alcohol. The catalyst $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt-1\%}$ showed the highest activity in furfural hydrogenation (substrate conversion was 99.6%).

Stearic acid hydrogenation was carried out at the following conditions: $T = 250^{\circ}\text{C}$, $P(\text{N}_2) = 3.0 \text{ MPa}$, $P_{\text{total}} = 6.8 \text{ MPa}$, $m_{\text{cat}} = 0.1 \text{ g}$, $V_{\text{hex}} = 30 \text{ mL}$, $m_{\text{SA}} = 1 \text{ g}$, reaction time 15 min. The comparison of the stearic acid deoxygenation results showed that when the process was carried out in supercritical conditions the substrate conversion after 15 minutes was 40% in the case of non-catalytic process and 100% in the presence of the catalysts. At the same time at common deoxygenation conditions (solvent – dodecane, $T = 250^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{total}} = 1.0 \text{ MPa}$) the conversion degree reached up to 5%. The highest product (n-heptadecane) yield – 98.8% – was observed in the supercritical hexane using 1% palladium supported on hypercrosslinked polystyrene as the catalyst.

The work was financially supported by the Russian Scientific Foundation (grant 15-13-20015) and the Russian Foundation for Basic Researches (grants 16-08-00041, 15-08-00305, 16-08-00158).

References:

[1] Alonso D.M., Bond J.Q., Dumesic J.A. // Green Chem. 2010. Vol. 12. P. 1493.

СКФ ПРОПАН-БУТАН В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ И НЕФТЕХИМИИ

Хайрутдинов В.Ф.^{1,2}, Гумеров Ф.М.¹, Фарахов М.И.²

¹*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань*

²*ООО «Инженерно-внедренческий центр «Инжехим», Казань*

kvener@yandex.ru

В лабораторной и промышленной практике достаточно большое распространение в качестве сверхкритического флюидного (СКФ) растворителя получил диоксид углерода. Однако, не смотря на несомненные достоинства диоксида углерода как растворителя, его нельзя отнести к числу универсальных растворителей.

Наиболее предпочтительными растворителями (экстрагентами) для нефтяной и нефтехимической промышленности являются пропан, бутан и их смеси. Пропан и бутан являются «родственными» углеводородами с нефтью. Сырьем для их получения являются в основном нефтяные попутные газы, получаемые в процессе переработки нефти. Еще одним немаловажным преимуществом этих веществ является относительно низкие значения критических параметров, особенно давление. Критические параметры пропана и бутана согласно [1] характеризуются следующими значениями: пропан: $T_{кр}=369,82$ К ($96,67^{\circ}\text{C}$), $P_{кр}=4,247$ МПа; бутан $T_{кр}=425$ К ($151,85^{\circ}\text{C}$), $P_{кр}=3,797$ МПа. Для коммунально-бытового потребления промышленно выпускают их смесь [2], содержащая 75% масс. пропана и 25% масс. бутана.

С использованием пропан-бутана в качестве растворителя разработаны следующие процессы: утилизация нефтяных шламов [3], выделение нефти из нефтенасыщенных песчаников[4], утилизация железнодорожных шпал, пропитка щебня [5]. Для экспериментального осуществления этих процессов разработана комплексная лабораторная установка, позволяющая осуществить процессы экстракции и импрегнации.

В рамках исследования утилизации нефтешламов использовано сырье, характеризующиеся отсутствием воды и содержанием механических примесей

в количестве 12.05% масс. Экстракционные процессы осуществлены в температурном диапазоне 85-160°C и интервале давлений 5-50 МПа. Выделенный нефтепродукт характеризуется отсутствием механических примесей, асфальтенов и воды. Определены первая (5-6,5 МПа) и вторая (11-12 МПа) кроссоверные точки изотерм растворимости исследованных нефтепродуктов в пропан - бутановом растворителе. Знание кроссоверных точек является важным условием при осуществлении процессов экстракции и пропитки.

В процессе исследования СКФ пропан-бутановой экстракционной обработки нефтеносных песков установлено, что предлагаемая технология позволяет выделить из песчаника до 96.34 мас. % углеводородов.

При этом обработанный остаточный песчаник является хорошим сырьем для получения активированного минерального порошка.

Разработана эффективная технология пропитки карбонатного щебня нефтяными остатками, основанная на использовании СКФ-импрегнационного процесса с пропан-бутановым растворителем. В результате равномерной пропитки, недостижимой для традиционных методов, такая важная характеристика, как водопоглощение, снижена с 3.6% до 0.54%.

Для масштабирования полученных результатов необходимо моделирование процесса, а для моделирования необходимо исследовать термодинамические свойства систем участвующих в процессе. С этой целью проведены исследования растворимости чистых компонентов нефтяного шлама, таких как нафталин, антрацен и др., в субкритическом флюидном (СБКФ) и СКФ пропан-бутане.

С учетом исследований термодинамических свойств и лабораторных исследований осуществлено моделирование процессов.

По результатам моделирования создана пилотная установка, позволяющая осуществить процессы экстракции и импрегнации.

Авторы выражают благодарность Сошину С.А. за помощь при создании пилотной установки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта № 17-48-160883.

Литература

1. Kay W.B. J. of Chem. Eng. Data. 1970. Vol. 15. No. 1. P. 41.
2. ГОСТ 20448-90
3. Ф.М. Гумеров, В.Ф. Хайрутдинов, Т. Р. Ахметзянов, Ф.Р. Габитов, З.И. Зарипов, М.И. Фарахов, А.В. Мухутдинов. СКФ-ТП. 2016. Т.11. №2. С. 75.
4. В. Ф. Хайрутдинов, Т. Р. Ахметзянов, Ф. М. Гумеров, И. Ш. Хабриев, М. И. Фарахов. ТОХТ. 2017. Т. 51, № 3, с. 1.
5. Ф.М. Гумеров, М.И. Фарахов, В.Ф. Хайрутдинов, Р.Ф. Габитов, З.И. Зарипов, И.Ш. Хабриев, Т.Р. Ахметзянов СКФ-ТП 2015. Т.10. №2. С. 4.

APPLICATION OF SUPERCRITICAL FLUID PROPANE-BUTANE MIXTURE IN REFINERY AND PETROCHEMISTRY

Khairutdinov V.F.^{1,2}, Gumerov F.M.¹, Farakhov M.I.²

¹*Kazan National Research Technological University, Kazan*

²*LLC Engineering-Promotional Center “Inzhekhim”, Kazan*

kvener@yandex.ru

In laboratory and industrial practice, carbon dioxide has become quite a widespread supercritical fluid (SCF) solvent. Despite the doubtless merits of using carbon dioxide as a solvent, one hardly can attribute it to universal solvents.

The most preferred solvents (extractants) for petroleum refining and petrochemical industries are propane, butane as well as their mixtures. Propane and butane are hydrocarbons “affinitive” to petroleum. They are produced, mainly, from the associated petroleum gas obtained during the refining process. One more important advantage of these substances is related to relatively low values of critical parameters, especially, of pressure. In line with [1], the critical parameters of propane and butane are following: propane $T_{\text{crit}}=369.82$ K (96.67°C), $P_{\text{crit}}=4.247$ MPa; butane: $T_{\text{crit}}=425$ K (151.85°C), $P_{\text{crit}}=3.797$ MPa. For household applications, industrially produced is a mixture containing 75 wt% of propane and 25 wt% of butane [2].

The following processes involving usage of the propane-butane mixture as a solvent, have been developed: oil sludge utilization [3], extraction of petroleum from petroleum-saturated sandstones [4], railway sleepers utilization, crushed stone impregnation [5]. For experimental running of these processes, a complex laboratory unit was developed that allows conducting the extraction and impregnation processes. In the framework of investigation on oil sludge utilization, the use was made of a feed mixture containing zero water; contents of mechanical admixtures in the mixture constituted 12.05 wt%. Extraction processes were run in the temperature range of 85-160°C and the pressure range of 5-50 MPa. The extracted petroleum product is characterized by the absence of mechanical admixtures, asphaltenes and water. The first (5-6.5 MPa) and second (11-12 MPa) crossover points of solubility isotherms of the investigated petroleum products in the propane-butane solvent were determined.

Determination of crossover points is an essential condition in implementation of extraction and impregnation processes.

In investigating the SCF propane-butane extraction treatment, it was established that the proposed technology allows extracting up to 96.34 wt% of hydrocarbons from sandstone.

In this case, the treated residual sandstone is a good feed material for obtaining an activated mineral powder.

An efficient technology for impregnating carbonate crushed stone with oil residues was developed, which was based on the use of the SCF-impregnation process involving the propane-butane solvent. As a result of uniform impregnation, unachievable for conventional methods, such an important characteristic as water absorption was reduced from 3.6% to 0.54%.

To scale the obtained results, one must model the process, and for doing that, it is required to investigate thermodynamic properties of systems participating in the process. For that purpose, solubility of pure components of oil sludge, such as naphthalene, anthracene, etc., in subcritical fluid (SbCF) and SCF propane-butane mixtures was researched.

The obtained thermodynamic properties and results of laboratory studies were used in modeling of processes.

The modeling results were used to develop a pilot unit for conducting the extraction and impregnation processes.

The authors are grateful to S.A. Soshin for help with creating a pilot unit.

The work was supported by the RFBR and the Government of the Republic of Tatarstan in the framework of the scientific project No. 17-48-160883.

References

1. Kay W.B. J. of Chem. Eng. Data. 1970. Vol. 15. No. 1. P. 41.
2. GOST (State Standard) No. 20448-90.
3. F.M. Gumerov, V.F. Khayrutdinov, T.R. Akhmetzyanov, F. R. Gabitov, Z.I. Zaripov, M.I. Farakhov, A.V. Mukhutdinov. Sverkhkriticheskie Flyuidy. Teoriya i Praktika, 2016, Vol. 11, No. 2, pp.75.

4. V.F. Khayrutdinov, T.R. Akhmetzyanov, F.M. Gumerov, I.Sh. Khabriyev, M.I. Farakhov. *Theoretical Foundations of Chem. Eng.* 2017. Vol. 51, No.3, pp. 1.
5. F.M. Gumerov, M.I. Farakhov, V.F. Khayrutdinov, R.F. Gabitov, Z.I. Zaripov, I.Sh. Khabriyev, T.R. Akhmetzyanov. *Russian Journal of Physical Chemistry B.* 2016. Vol. 10, No. 7, pp. 1053–1061.

УД-16

КОНДЕНСАЦИЯ АЦЕТОНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ CaSnO_3 И MgSnO_3 В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Коклин А.Е., Хасянова Г.М., Богдан В.И.

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

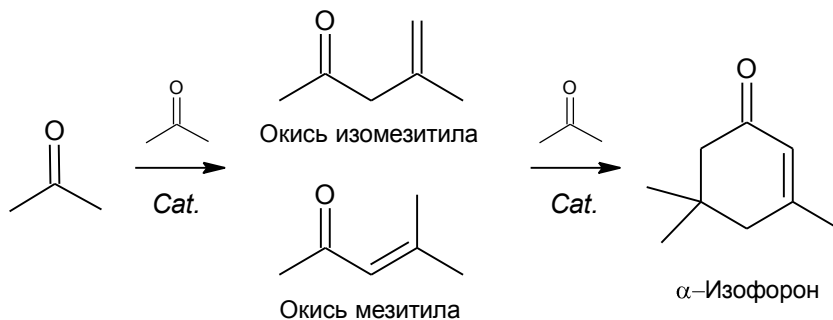
koklin@ioc.ac.ru

В качестве сырья для синтеза таких важных химических продуктов, как диацетоновый спирт, окись мезитила, метилизобутилкетон, изофорон и других, используется ацетон. Получение этих соединений протекает через стадию альдольной конденсации ацетона в присутствии гидроксидов щелочных или щелочноземельных металлов, с последующей кислотной дегидратацией с образованием окиси мезитила. Существенную часть стоимости конечных продуктов составляет очистка, регенерация и утилизация образующихся отходов.

В качестве твердоосновных катализаторов конденсации ацетона изучены оксиды щелочноземельных металлов, оксиды магния, промотированные щелочными металлами, смешанные оксиды Mg-Al и Mg-Zr. Дезактивация является наиболее острой проблемой применения твердоосновных катализаторов. Основную причину дезактивации связывают с зауглероживанием поверхности и блокированием активных центров. Один из подходов к решению данной проблемы заключается в использовании сверхкритических условий для проведения реакций, что способствует снижению скорости дезактивации и повышает продолжительность безрегенерационной работы катализаторов. Цель настоящей работы заключалась в изучении конденсации ацетона на катализаторах CaSnO_3 и MgSnO_3 в сверхкритических условиях (критические параметры ацетона 235°C и 47 атм).

Катализаторы CaSnO_3 и MgSnO_3 получены соосаждением гидроксидов металлов раствором NaOH из раствора, содержащего эквимольные количества SnCl_4 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, затем осадок прокаливали на воздухе при температуре 600°C. Эксперименты проводили в трубчатом реакторе

проточного типа из нержавеющей стали в диапазоне температур 250-450°C и давлений 15-100 атм.



Показана высокая активность катализаторов CaSnO_3 и MgSnO_3 в реакции конденсации ацетона. Основными образующимися продуктами являются окись мезитила и изофорон. Высокая реакционная способность карбонильных соединений обуславливает образование большого количества соединений (более 20) в результате последовательных и параллельных превращений. С увеличением давления и температуры происходит симбатное повышение конверсии ацетона.

OR-16

**ACETONE CONDENSATION OVER CaSnO_3 AND MgSnO_3 CATALYSTS
UNDER SUPERCRITICAL CONDITIONS**

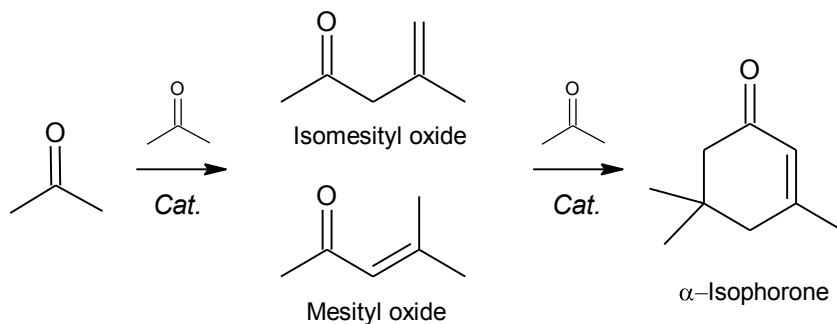
Koklin A.E., Hasyanova G.M., Bogdan V.I.

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow
koklin@ioc.ac.ru

Acetone is commonly used as a solvent and a source for the synthesis of such important chemical products as diacetone alcohol, mesityl oxide, methyl isobutyl ketone, isophorone and others. The preparation of these compounds includes the stage of aldol condensation of acetone in the presence of alkali or alkaline earth metal hydroxides, followed by acid dehydration to mesityl oxide. A significant part of the cost of final products is the purification, regeneration and utilization of generated waste.

Oxides of alkaline earth metals, magnesium oxide promoted by alkali metals, Mg-Al and Mg-Zr mixed oxides have been studied as solid base catalysts for acetone condensation. The deactivation is the most acute problem of using these catalysts. The main reason of the deactivation is associated with surface coking and blocking of active sites. In some cases applying of supercritical conditions is effective to decrease of deactivation rate and to enhancement of catalysts stability. The aim of this work was to study the acetone condensation over CaSnO_3 and MgSnO_3 catalysts under supercritical conditions (the critical parameters of acetone are 235 °C and 47 atm).

CaSnO_3 and MgSnO_3 catalysts were prepared by coprecipitation of metal hydroxides with NaOH solution from a solution containing equimolar amounts of SnCl_4 and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ or $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, further the precipitate was calcined in air at 600 °C. The experiments were carried out in the 300-450 °C temperature range and 15-100 atm pressure in a flow type reactor.



The high activity of the catalysts CaSnO_3 and MgSnO_3 in the condensation reaction of acetone was observed. The main products are mesityl oxide and isophorone. The high reactivity of carbonyl compounds causes the formation of a large number of compounds (more than 20) as a result of successive and parallel transformations. Increase of the pressure (and temperature) leads to simultaneous raise in acetone conversion.

**ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИЯ ГУДРОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ДОБАВЛЕНИЕМ
ТОЛУОЛА В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРА**

Магомедов Р.Н.^{1,2}, Припахайло А.В.^{1,2}, Попова А.З.^{1,2}, Марютина Т.А.^{1,2},
Шамсуллин А.И.³, Айнуллов Т.С.³, Губайдуллин Ф.Р.³

¹ ООО «Инжиниринговый центр МФТИ», Долгопрудный

² МФТИ, Москва

³ ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина, Татарстан

Magomedov.rn@cet-mipt.ru

Среди процессов облагораживания тяжелого нефтяного сырья (ТНС), позволяющих увеличить атомное соотношение Н/С и снизить содержание нежелательных компонентов, экстракционные процессы сольвентной деасфальтизации (СДА) отличаются рядом преимуществ, связанных с простотой аппаратурно-технологического оформления, низкими удельными капитальными затратами, отсутствием в необходимости использования катализаторов, адсорбентов и водорода, высокой гибкостью относительно качества исходного сырья, выхода и состава образующихся продуктов [1].

Основными растворителями для процессов СДА, применяемых в промышленности, являются легкие n-алканы с числом атомов углерода от 3 до 6, растворяющие насыщенные и ароматические углеводороды с одновременным разрушением нефтяной дисперсной системы, коагуляцией и осаждением смолисто-асфальтеновых соединений, в которых сосредоточены основные количества тяжелых металлов, коксового остатка и гетероатомов исходного нефтяного сырья [2]. В связи с тем, что значительная часть операционных затрат процессов СДА приходится на регенерацию растворителя, в современных технологиях отделение основных количеств растворителя от деасфальтизата осуществляется за счет нагрева раствора выше критической температуры растворителя, что позволяет существенно снизить энергозатраты и упростить аппаратурное оформление за счет замены испарителей на сверхкритический сепаратор деасфальтизата [3].

Перспективным направлением развития процессов СДА является использование сверхкритического состояния растворителя не только на стадии его отделения от деасфальтизата, но и непосредственно на стадии экстракции. Помимо использования органических растворителей для проведения процесса сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) применительно к добыче и переработке/облагораживанию ТНС, все больше внимания уделяется неорганическим, простым и доступным веществам в сверхкритическом состоянии, таким как диоксид углерода и вода.

Так, недавно нами была показана возможность сольвентной деме­таллизации гудрона с использованием в качестве растворителя сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂) с добавлением модификаторов [4]. Было установлено, что среди исследуемых модификаторов, добавление толуола позволяет существенно увеличить растворяющую способность СК-СО₂ и добиться высокой эффективности деме­таллизации нефтяного остатка, которая находилась на уровне выше 95 % мас. в области выходов экстракта (деасфальтизата) до 60 % мас.

В настоящем докладе будут представлены результаты экспериментальных исследований процесса СДА гудрона, проводимого в полупериодическом экстракторе и динамическом режиме в области температур 50-100°С и давлений 100-300 бар, при использовании смеси СК-СО₂-толуол в качестве растворителя. Условия проведения процесса (загрузка сырья, расход растворителя, время экстракции, использование насадки) обеспечивали минимизацию эффекта уноса гудрона из экстрактора, достижение равновесия в системе и насыщение потока растворителя растворимыми фракциями сырья на выходе его из экстрактора, а также достижение предельного (квазиравновесного) выхода экстракта при заданных параметрах и составе растворителя. В результате работы установлено влияние температуры, давления и концентрации модификатора на выход и состав выделяемого экстракта (деасфальтизата) и определены условия, обеспечивающие оптимальное соотношение растворяющей способности и селективности данного растворителя.

Список литературы

1. Iqbal R., Khan A., Eng O., Floyd R. Unlocking current refinery constraints // PTQ. 2008. Q2.
2. Brons G. Solvent Deasphalting Effects on Whole Cold Lake Bitumen // Energy & Fuels. 1995. V. 9. P. 641-647.
3. J.M. Lee, S. Shin, S. Ahn, J.H. Chun, K.B. Li, S. Mun, S.G. Jeon, J.G. Na, N.S. Nho. Separation of solvent and deasphalted oil for solvent deasphalting process // Fuel Processing Technology. 2014. V.119. P. 204-210.
4. R.N. Magomedov, A.V. Pripakhaylo, T.A. Maryutina. Solvent demetallization of heavy petroleum feedstock using supercritical carbon dioxide with modifiers // J. Supercrit. Fluids. 2017. V. 119. P. 150-158.

OR-17

**DEASPHALTIZATION OF VACUUM RESIDUE USING SUPERCRITICAL
CARBON DIOXIDE WITH TOLUENE AS MODIFIER**

Magomedov R.N.^{1,2}, Pripakhaylo A.V.^{1,2}, Popova A.Z.^{1,2},
Maryutina T.A.^{1,2}, Shamsullin A.I.³, Aynullov T.S.³, Gubaydulin F.R.³

¹*MIPT Centre of Engineering and Technology, Dolgoprudnyi*

²*Moscow Institute of Physics and Technology (State University), Moscow*

³*PJSC TATNEFT, Tatarstan*

Magomedov.rn@cet-mipt.ru

Among the processes of upgrading heavy petroleum feedstock (HPF), which increase the atomic ratio of H/C and reduce the content of undesirable components, the extraction processes of solvent deasphalting (SDA) are characterized by a number of advantages related to the simplicity of hardware and technological design, low specific capital costs, lack of need for catalysts, adsorbents and hydrogen, a high flexibility regarding the quality of the feedstock, the yield and composition of the products formed [1].

The main solvents for the processes of SDA used in industry, are light *n*-alkanes with number of carbon atoms from 3 to 6, dissolving saturated and aromatic hydrocarbons with the simultaneous disruption of the oil dispersion system, coagulation and precipitation of the carbon-rich components, resin and asphaltene constituents. Feedstock impurities such as heavy metals, carbon residue and heteroatoms are mainly concentrated in the insoluble phase [2]. A significant portion of the operating costs of conventional SDA technologies is the cost for regeneration of the solvent from deasphalting solution. Consequently, in advanced SDA technologies the main part of solvent is recovered by heating to its supercritical conditions to release the deasphalted oil (DAO). Significant savings in capital and energy costs are achieved by replacing the evaporators with supercritical separator of DAO [3].

A promising trend in the development of SDA processes is the use of the supercritical state of the solvent not only at the stage of its separation from DAO, but also directly at the extraction stage. Along with development and research on the use of organic solvents for conducting of supercritical fluid extraction (SFE) with respect to the

recovery and refining/upgrading of HPF, the use of inorganic and readily available solvents such as carbon dioxide (CO₂) and water attracts much attention.

Recently we demonstrated the possibility of solvent demetallization of vacuum residue using supercritical carbon dioxide (scCO₂) with the addition of modifiers [4]. It was found that among the modifiers studied toluene addition significantly increased the solvent power of scCO₂ and provided high efficiency of the demetallization of petroleum residue, which was at a level above 95 wt.% at the yields of extract (DAO) up to 60 wt.%.

This report will present the results of experimental studies of the SDA process of vacuum residue. Extraction was carried out in a semibatch extractor and dynamic mode in the temperature range of 50-100°C and pressures of 100-300 bar using a mixture of scCO₂-toluene as a solvent. The process conditions (petroleum residue loading, solvent flow rate, extraction time, packing usage) ensured minimization of vacuum residue dragging during the extraction runs, reaching equilibrium conditions in the system and thus saturation of the solvent with soluble fractions of the feedstock at the outlet of the extractor, as well as reaching the exhaustion yields of the extract. As a result of the work, the influence of temperature, pressure and concentration of the modifier on the yield and composition of the extract (DAO) was established and the conditions providing an optimum ratio of the dissolving power and the selectivity of this solvent were determined.

References

1. Iqbal R., Khan A., Eng O., Floyd R. Unlocking current refinery constraints // PTQ. 2008. Q2.
2. Brons G. Solvent Deasphalting Effects on Whole Cold Lake Bitumen // Energy & Fuels. 1995. V. 9. P. 641-647.
3. J.M. Lee, S. Shin, S. Ahn, J.H. Chun, K.B. Li, S. Mun, S.G. Jeon, J.G. Na, N.S. Nho. Separation of solvent and deasphalted oil for solvent deasphalting process // Fuel Processing Technology. 2014. V.119. P. 204-210.
4. R.N. Magomedov, A.V. Pripakhaylo, T.A. Maryutina. Solvent demetallization of heavy petroleum feedstock using supercritical carbon dioxide with modifiers // J. Supercrit. Fluids. 2017. V. 119. P. 150-158.

УД-18

МНОГОУРОВНЕВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АЭРОГЕЛЕЙ И ИХ ПРОИЗВОДСТВА

Меньшутина Н.В.

*Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева,
Международный центр трансфера фармацевтических и биотехнологий,
Москва*

chemcom@muctr.ru

Аэрогели – это новые высокопористые материалы различной природы: неорганической, органической, гибридной. Производство аэрогелей постоянно растёт. Глобальный рынок продаж аэрогелей в 2014 году составил более 350 миллионов долларов, а к 2019 году показатели приблизятся к 548 миллионам долларов. Аэрогели используются, в основном, как теплоизоляционные материалы, сорбенты, наполнители, а также в медицинской и фармацевтических промышленности.

Актуальной задачей сегодня является моделирование структур и свойств (физико-химических, механических) аэрогелей, возможность переложить тяжесть натурального эксперимента на вычислительный, а также расчеты и проектирование уникального нетипового оборудования для сверхкритических процессов. В связи с этим предлагаются подходы, методы и алгоритмы для многоуровневого моделирования аэрогелей и их производства на нано-, микро- и макроуровнях.

На наноуровне для моделирования структуры и свойств аэрогелей представляется перспективным использование клеточно-автоматного подхода в комбинации с методом Монте-Карло. Клеточно-автоматные модели часто используются для моделирования процесса агрегации наночастиц. В течение последних 7 лет эти модели проверялись на аэрогелях неорганической и органической природы, а также аэрогелях с внедренными углеродными нанотрубками. Данные модели позволяют сгенерировать структуру аэрогеля в 3D. Модели и алгоритмы реализованы в программные продукты [1], [2].

Разработаны алгоритмы параллельных вычислений, что позволяет резко сократить время счета.

На микроуровне, используя 3D структуры, возможно проводить вычислительные эксперименты по диффузии, сорбции и десорбции в них. Проводились вычислительные эксперименты по сорбции паров воды, определенных химических токсичных газов при нормальных условиях, а также процессов адсорбции активных фармацевтических ингредиентов в сверхкритических условиях. Экспериментальные исследования подтвердили правильность вычислительных экспериментов [3-5]. Для процессов адсорбции использовался QSAR подход («структура-свойство») [6].

На макроуровне при расчете и проектировании сверхкритических аппаратов используются данные, полученные с нано- и микроуровней, для описания структуры и кинетики того или иного процесса. Но основным инструментом является механика сплошных сред, в частности, программный пакет Fluent. На данном уровне можно рассчитать геометрию аппарата и определить оптимальные параметры ведения процессов в сверхкритических условиях (сушка, адсорбция и других). Оптимизация параметров ведения процесса и минимизация времени являются важными задачами для проектирования такой дорогой технологии как сверхкритические флюиды [7].

Таким образом, разработанные подходы и модели позволят надеяться на появление первых в стране собственных установок. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках соглашения № 14.586.21.0028 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58616X0028) и соглашения № 14.583.21.0014 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58316X0014).

Список литературы:

1. Свидетельство о регистрации программы ЭВМ и базы данных № 2016615061. Программный комплекс для моделирования структур аэрогелей Nanostruct 2. 2016 год.

2. Свидетельство о регистрации программы ЭВМ и базы данных № 2016610444. Программа для генерации структур нанокomпозиционных материалов методом MultiDLA. 2016 год.
3. Gurikov P., Kolnoochenko A., Golubchikov M., Smirnova I., Menshutina N. A synchronous cellular automaton model of mass transport in porous media // Computers and Chemical Engineering.- 2016. – Vol. 84. - P. 446-457.
4. I.A. Tiptsova, S.I. Ivanov, E. Vorobeva, N.V. Menshutina. The use of cellular automata with varying sizes of the cells for modeling dissolution of solid dosage forms // 22nd International Congress of Chemical and Process Engineering – 2016. – P.85.
5. Свидетельство о регистрации программы ЭВМ и базы данных № 2016615062. Программа для моделирования процесса растворения на основе клеточных автоматов с изменяющимися размерами клеток. 2016 год.
6. Pavel Gurikov, Igor Lebedev, Andrey Kolnoochenko, N. Menshutina. Prediction of the Solubility in Supercritical Carbon Dioxide: a Hybrid Thermodynamic/QSPR Approach. Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 26 - 2016. – P. 1587-1592.
7. A.E. Lebedev, A.M. Katalevich, N.V. Menshutina. Modeling and scale-up of supercritical fluid processes. Part I: Supercritical drying // The Journal of Supercritical Fluids. - 2015. – Vol. 106. P.122–132.

OR-18

**MULTILEVEL MODELING OF AEROGELS AND PROCESSES OF ITS
PRODUCTION**

Menshutina N.V.

*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, International science
and educational center for transfer of pharmaceutical and biotechnologies, Moscow*

chemcom@muctr.ru

Aerogels are new highly porous materials of various nature: inorganic, organic, hybrid. Production of aerogels is constantly growing. The global aerogel market in 2014 amounted to more than \$ 350 million, and by 2019, it will reach more than \$ 548 million. Aerogels are used, mainly, as heat-insulating materials, sorbents, fillers, as well as in the medical and pharmaceutical industries.

The actual task today is modeling of aerogel's structures and properties (physicochemical, mechanical), the ability to shift the heaviness of the natural experiment to computational, as well as the calculations and design of unique atypical equipment for supercritical processes. In this regard, approaches, methods and algorithms for multi-level modeling of aerogels and their production at nano-, micro- and macrolevels are proposed.

At the nano level, the use of the cell-automaton approach in combination with the Monte-Carlo method seems promising for modeling of aerogel's structure and properties. Cellular automaton models are often used to simulate the process of nanoparticles aggregation. During the last 7 years, these models have been tested on aerogels of inorganic and organic nature, as well as aerogels with embedded carbon nanotubes. These models allow generating an aerogel structure in 3D. Models and algorithms are implemented in software products [1], [2]. Algorithms for parallel computations have been developed, which makes it possible to dramatically reduce the computational time.

At the micro level, using 3D structures, it is possible to conduct computational experiments on diffusion, sorption and desorption. Computational experiments were carried out on the sorption of water vapor, certain chemical toxic gases under normal conditions, as well as the adsorption of active pharmaceutical ingredients under

supercritical conditions. Experimental studies have confirmed the adequacy of computational experiments [3-5]. For adsorption processes, the QSAR approach ("structure-property") was used [6].

At the macro level, when calculating and designing supercritical equipment, the data obtained from nano- and microlevels are used to describe the structure and kinetics of a particular process. But the main tool is the continuum dynamics, in particular, the software package Fluent. At this level, it is possible to calculate the geometry of the apparatus and determine the optimal parameters for processes under supercritical conditions (drying, adsorption, etc.). Optimizing process parameters and minimizing time are important tasks for the design of such expensive technology as supercritical fluids [7].

The developed approaches and models will allow hoping for the emergence of the country's first installations. This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under the agreement № 14.586.21.0028 (unique identifier of the project RFMEFI58616X0028) and agreement № 14.583.21.0014 (unique identifier of the project RFMEFI58316X0014).

References:

1. Registration certificate of computer software and data bases №2016615061. Software package for modeling aerogel structures Nanostruct 2. 2016.
2. Registration certificate of computer software and data bases №2016610444. Program for generating structures of composite materials by the MultiPLA method. 2016.
3. Gurikov P., Kolnoochenko A., Golubchikov M., Smirnova I., Menshutina N. A synchronous cellular automaton model of mass transport in porous media // Computers and Chemical Engineering.- 2016. – Vol. 84. - P. 446-457.
4. I.A. Tiptsova, S.I. Ivanov, E. Vorobeva, N.V. Menshutina. The use of cellular automata with varying sizes of the cells for modeling dissolution of solid dosage forms // 22nd International Congress of Chemical and Process Engineering – 2016. – P.85.

5. Registration certificate of computer software and data bases №2016615062. Program for modeling the dissolution process based on cellular automata with varying cell sizes. 2016.
6. Pavel Gurikov, Igor Lebedev, Andrey Kolnoochenko, N. Menshutina. Prediction of the Solubility in Supercritical Carbon Dioxide: a Hybrid Thermodynamic/QSPR Approach. Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 26 - 2016. – P. 1587-1592.
7. A.E. Lebedev, A.M. Katalevich, N.V. Menshutina. Modeling and scale-up of supercritical fluid processes. Part I: Supercritical drying // The Journal of Supercritical Fluids. - 2015. – Vol. 106. P.122–132.

**НАНОГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ,
ПОЛУЧЕННЫЕ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂**

Паренаго О.П.¹, Баграташвили В.Н.², Тимашев П.С.², Лажко А.Э.²,

Караханов Э.А.³, Максимов А.Л.³, Золотухина А.В.³

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва*

²*Институт кристаллографии и фотоники им. А.В.Шубникова РАН, Москва,*

³*МГУ им. М.В.Ломоносова (химический факультет), Москва*

parenago@ips.ac.ru

В докладе представлены результаты по синтезу и по изучению каталитической активности в гидрировании непредельных углеводородов наногетерогенных систем, полученных импрегнацией полимерных носителей соединениями металлов VIII группы в среде сверхкритического диоксида углерода. В качестве носителей использовали мезопористые полимерные сетки двух типов. К первому типу относятся сетки на основе фенолформальдегидного сополимера (MPF), полученные методом самосборки при удалении растворителя в присутствии темплата (PluronicF 127). Носители второго типа представляли собой сшитые дендримеры полипропиленimina (PPI) или полиамидоамина (РАМАМ), в которых сшивающими агентами служили диизоцианаты различной природы. В качестве соединений металлов использовали ацетилацетонат родия, Rh(Ас-Ас)₃ и органические соли палладия Pd(CH₃COO)₂, Pd(CF₃COO)₂, гексафторацетилацетонат палладия Pd(F₆-Ас-Ас)₂ и др.

Импрегнацию носителей соединениями родия и палладия проводили в специальной установке в среде сверхкритического диоксида углерода (СК-CO₂) при изменении природы носителя и соединения металла, а также условий нанесения (температура и давление). Далее нанесенные соединения Rh и Pd восстанавливали до металлических частиц обработкой в атмосфере водорода, обычно при 50оС, PН₂ = 10 атм, t = 4 час. Содержание частиц металлов, (метод ААС) составляло 0,01 - 0,44 % мас., и оно определялось природой исходного соединения палладия и типом носителя. В случае родия размер частиц металла, измеренный методом ТЭМ, оказался равным 1-2 нм, а распределение частиц по размерам имело очень узкий, практически унимодальный характер.

Наночастицы палладия в порах полимерных носителей были зафиксированы методом СЭМ с приставкой EDAX.

Синтезированные наногетерогенные системы были использованы в качестве катализаторов жидкофазного гидрирования непредельных углеводородов различных классов (алкены, диены, алкины). В табл. 1 приведены данные для Rh-содержащих катализаторов при гидрировании октена-1 и стирола в качестве модельных субстратов.

Как следует из этих результатов, все катализаторы на основе родия проявляют исключительно высокую активность в гидрировании алкенов, которая существенным образом зависит от природы исходного полимера и от типа сшивающего агента. Стирол оказался более активным субстратом, скорее всего, из-за сопряжения двойной связи с фенильным кольцом, в этом случае удельная каталитическая активность превышала 100 обратных секунд. При гидрировании октена-1 иногда имела место позиционная изомеризация терминальной двойной связи в олефин с внутренней двойной связью.

Катализаторы на основе палладия были испытаны в гидрировании сопряженных диеновых и ацетиленовых углеводородов (табл. 2).

Таблица 1. Гидрирование олефинов на Rh-содержащих каталитических системах в условиях: катализатор – 0,5 мг, субстрат 250 мкл, T = 80°C, P_{H₂} = 10 атм, время – 2 ч

Каталитическая система	[Rh], % мас.	Октен-1		Стирол	
		Конв., %	TNF, с ⁻¹	Конв., %	TNF, с ⁻¹
PPI-HMDI	0,043	66	34,9	88,5	145,0
PPI - DMDPDI	0,045	48	24,3	32	22,2
РАМАМ-DMDPDI	0,026	36	31,5	51	61,2
РАМАМ - PDI	0,037	38	23,4	100	47,3
MPF	0,066	99	34,2	54,5	168,5

HMDI – гексаметилен-ди(изо)цианат; DMDPDI – диметилдифенил-ди(изо)цианат; PDI – фенилен-ди(изо)цианат; TNF – turnover number frequency, отношение числа молей прореагировавшего субстрата к числу г-атомов металла в секунду

Таблица 2. Гидрирование диенов и алкинов на Pd-системах (условия те же)

Каталитическая система	2,5-диметилгексадиен-2,4			Фенилацетилен		
	Конв., % мас.	Селект., %	TNF, с ⁻¹	Конв., % мас.	Селект., %	TNF, с ⁻¹
I - MPF	97	97	11,4	9	78	1,4
II - PPI - HMDI	17	91,5	12,2	72	94	13,5
III - PPI-HMDI	17	98,5	18,7	6,5	95,5	9,3
IV - MPF	99	91	9,4	83,5	95,5	10,3
IV - MPF	92	99	-	99,5	56	9,24
IV -PPI -HMDI	-	-	-	29	96,5	3,6

I - Pd(CH₃COO)₂; II – Pd(CF₃COO)₂; III – Pd(*t*-C₄H₉COO)₂; IV – Pd(F₆-Ac-Ac)₂
- субстраты: циклогексадиен-1,3 и октин-1

Приведенные результаты показывают, что палладиевые катализаторы обеспечивают достаточно высокую активность в гидрировании диенов и алкинов, которая в целом была выше в случае носителя на основе фенолформальдегидного полимера и для исходных соединений палладия, включающих атомы фтора. Важным преимуществом Pd-содержащих катализаторов является их высокая селективность в гидрировании диенов и алкинов в олефины, что особенно отчетливо проявляется в превращениях линейных и циклических сопряженных диенов, а также в случае фенилацетилена.

Таким образом, в работе впервые была показана возможность создания высокоактивных наногетерогенных катализаторов гидрирования непредельных углеводородов путем восстановления соединений металлов VIII группы, нанесенных в поры полимерных носителей в среде сверхкритического диоксида углерода.

NANO-HETEROGENEOUS HYDROGENATION CATALYSTS OBTAINED IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

Parenago O.P.¹, Bagratashvili V.N.², Timashev P.S.², Lazhko A.E.²,
Karakhanov E.A.³, Maksimov A.L.³, Zolotukhina A.V.³

¹*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow*

²*A.V. Shubnikov Institute of Crystallography and Photonics RAS, Moscow*

³*M.V. Lomonosov Moscow State University (chemical department), Moscow*

parenago@ips.ac.ru

The synthesis and catalytic activity of nano-heterogeneous systems in hydrogenation of unsaturated hydrocarbons, which were obtained by impregnation of polymeric carriers with metals compounds of Pt group in supercritical carbon dioxide medium, were presented. Mesoporous polymeric networks of two types were used as carriers. The first type of one sarethe network based on phenol-formaldehyde copolymer, which were obtained by self-assembling method at solvent removing in the presence of template (Pluronic F 127). The carriers of the second type are the crosslinked dendrimers of polypropyleneimins (PPI) or polyaminoamides (PAMAM), where various di(isocyanates) were crosslinking agents. The metal compounds are rhodium acetylacetonate, Rh(Ac-Ac)₃ and palladium organic salts: Pd(CH₃COO)₂, Pd(CF₃COO)₂, palladium hexafluorine-acetylacetonate Pd(F₆-Ac-Ac)₂. Impregnation of carriers with rhodium and palladium compounds occurred in a special device in supercritical carbon dioxide medium varying carrier nature, metal compounds and supporting conditions (temperature and pressure). Then supported rhodium and palladium compounds were reduced into metallic particles by treatment with molecular hydrogen, usually at 50°C, P_{H₂} = 10 atm, t = 4 hours. Metal particles content (atomic absorb spectroscopy) is 0,01 - 0,44 % mass., and it depends on a nature of initial Pd compounds and carrier type. In the case of rhodium a size of metal particle (TEM) is equal 1-2 nm, while the particle distribution has a very narrow, practically unimodal character. Palladium nanoparticles in porous of polymer carriers were fixed by SEM with EDAX.

Synthesized nano-heterogeneous systems were used as catalysts in liquid phase hydrogenation of various unsaturated hydrocarbons (alkenes, dienes, and

alkynes). Table 1 contents the results for Rh catalysts in hydrogenation of octane-1 and styrene as model substrates. As follows from this data, all catalysts based on rhodium reveals extremely high activity in alkenes hydrogenation, which depends considerably on initial polymer nature and crosslinking agents' type. The styrene is thermo reactive substrate due to conjugated linkage between double bond and phenyl ring. In this case, the specific catalytic activity exceeds 100 reciprocal sec. The position isomerization of terminal double bond into olefins with internal double bond took place by hydrogenation of octane-1. Catalysts based on palladium compounds were tested in hydrogenation of conjugated dienes and alkynes (Table. 2).

These results show rather high activity of Pd catalysts in hydrogenation of dienes and alkynes, which was higher for both carriers based on phenol-formaldehyde polymer and initial palladium compounds with fluorine atoms. An important predominance of palladium containing catalysts is high selectivity in hydrogenation of dienes and alkynes into olefins. This is especially clear in conversion of linear and cyclic conjugated dienes as well as of phenylacetylene.

Table 1. Olefins hydrogenation on Rh containing systems: catalyst – 0,5mг, substrate 250 mcl, T = 80°C, P_{H₂} = 10 atm, time – 2 hours

Catalytic system	[Rh], % mass.	Octene-1		Styrene	
		Conv., %	TNF, c ⁻¹	Conv., %	TNF, c ⁻¹
PPI - HMDI	0,043	66	34,9	88,5	145,0
PPI - DMDPDI	0,045	48	24,3	32	22,2
PAMAM-DMDPDI	0,026	36	31,5	51	61,2
PAMAM - PDI	0,037	38	23,4	100	47,3
MPF	0,066	99	34,2	54,5	168,5

HMDI – hexamethylene-di(iso)cyanate; DMDPDI – dimethyldiphenyl-di(iso)cyanate; PDI – phenylene-di(iso)cyanate; TNF – turnover number frequency, the ratio of converted substrate moles to g-atoms of metal per second

Table 2. Hydrogenation of dienes and alkynes on Pd systems (the same conditions)

Catalytic system	2,5-dimethylhexadiene-2,4			Phenylacetylene		
	Conv., % mac.	Select., %	TNF, c ⁻¹	Conv., % mac.	Select., %	TNF, c ⁻¹
I - MPF	97	97	11,4	9	78	1,4
II - PPI - HMDI	17	91,5	12,2	72	94	13,5
III - PPI-HMDI	17	98,5	18,7	6,5	95,5	9,3
IV - MPF	99	91	9,4	83,5	95,5	10,3
IV - MPF	92	99	-	99,5	56	9,24
IV - PPI -HMDI	-	-	-	29	96,5	3,6

I - Pd(CH₃COO)₂; II – Pd(CF₃COO)₂; III – Pd(*t*-C₄H₉COO)₂; IV – Pd(F₆-Ac-Ac)₂
- substrates: cyclohexadiene-1,3 and octyne-1

Therefore, in this work it was the first opportunity in creation of high active nano-heterogeneous catalysts in hydrogenation of unsaturated hydrocarbons with reducing of platinum metals group compounds, which were supported in porous of polymer carriers in supercritical carbon dioxide.

**ФОРМИРОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА
ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОЧАСТИЦ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНИЗМА ДРЕЙФОВОГО ВНЕДРЕНИЯ В
СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА**

Рыбалтовский А.О.¹, Баграташвили В.Н.², Заворотный Ю.С.¹, Ищенко А.А.³,
Свиридов А.П.², Тимашев П.С.²

¹*Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, НИИ
ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, Москва*

²*Институт фотонных технологий «ФНИЦ Кристаллография и фотоника
РАН», Москва, Троицк*

³*Московский Государственный Университет тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, Москва*

alex19422008@rambler.ru

Полимерные композитные материалы на основе полупроводниковых квантовых точек селенида кадмия (КТCdSe) и нанокристаллов кремния (нк-Si, полученных по оригинальной технологии из монооксида SiO) используются в оптоэлектронике и различных биомедицинских исследованиях. Одним из перспективных подходов к созданию таких материалов является разрабатываемый нами способ дрейфового внедрения таких наночастиц в полимерные материалы, типа пористые пленки и мелкодисперсные порошки, используя уникальные свойства сверхкритического диоксида углерода (скCO₂). В настоящем докладе представлены результаты работ [1-3], в которых экспериментально реализован этот метод внедрения люминесцирующих частиц создания композитных материалов на основе порошков различного химического состава и дисперсности: политетрафторэтилен (ПТФЭ) и его сополимер, полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), политетрафторэтилен (ПТФЭ), а также с использованием пористых пленок волокнистого сополимера ПТФЭ-винилиденфторида с последующим их прессованием [4]. Основными методами изучения полученных материалов являлись методы электронной микроскопии и фотолюминесцентного (ФЛ) анализа.

На примере синтеза нанокompозитных полимерных порошков [1,2] было показано, что этот процесс включает в себя следующие стадии: набухание микрочастиц в scCO_2 ; транспорт наночастиц вих свободный объем; выход CO_2 из микрочастиц при сбросе давления; промывку извлеченного из реактора порошка в гексане с целью удаления наночастиц, сорбированных на поверхности порошка и финальную сушку образцов. Сама же процедура обработки полимеров в среде scCO_2 может приводить к таким эффектам, как сглаживание поверхности микрочастиц или, например, к необратимому увеличению пористости матрицы в случае использования волокнистого сополимера [4].

Установлено, что в среде scCO_2 степень заполнения микрочастиц ПТФЭ наночастицами CdSe сильно зависит от их размеров и падает более чем на порядок при увеличении размеров от 4 до 6 нм [2]. Дрейфовое внедрение наночастиц нк-Si и CdSe в микрочастицы ПТФЭ сопровождается образованием агрегатов, в то время как подобный процесс для пористой пленочной матрицы на основе сополимера ПТФЭ приводит к формированию одиночных центров.

Степень влияния внешних воздействий, типа лазерного облучения или термоотжига, на полученные таким способом композиты зависит не только от индивидуальных свойств инкапсулированных в матрицу наночастиц, но и от строения, химических свойств самой полимерной матрицы. В частности, процесс лазерного «фотовыжигания» интенсивности основной полосы ФЛ в районе 850-950 нм для нк-Si во фторсодержащих матрицах (порошках и пленках) отличается от случаев для других полимерных композитов [3] и связан, скорее всего, с участием атомов фтора в процессе перезарядки люминесцирующих центров. Термообработка порошкообразных композитов ПТФЭ и ПЭНП с частицами CdSe приводит к совершенно противоположным результатам по изменению характеристик полосы ФЛ при 520 нм в данных матрицах, что обусловлено особенностями химических свойств данных порошков.

Таким образом, предложен метод дрейфового внедрения люминесцирующих полупроводниковых наночастиц в полимерные матрицы различной химической

природы, морфологии и степени пористости в среде scCO_2 коллоида. При этом, используя стандартные KTCdSe разных размеров и синтезированные частицы K-Si получены композитные материалы с люминесцентными характеристиками, перекрывающими диапазон от 500 до 1000 нм. В целом, полимерные композиты с полупроводниковыми наночастицами обладают повышенной стабильностью люминесцентных характеристик к воздействию внешней среды по сравнению с исходными частицами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты №16-29-11741офи-м и №15-59-32401РТ-оми

[1] Баграташвили В.Н., Дорофеев С.Г., Ищенко А.А., Колташев В.В., Кононов Н.Н., Крутикова А.А., Рыбалтовский А.О., Фетисов Г.В.Сверхкритические флюиды: теория и практика, 2010. Т.5. №2. С.79.

[2] Рыбалтовский А.О., Заворотный Ю.С., Минаев Н.В., Попов В.К., Рубашная Д.С., Тимашев П.С.Сверхкритические флюиды: теория и практика, 2015. Т.9. №4. С.1.

[3] Рыбалтовский А.О., Заворотный Ю.С., Свиридов А.П., Фекличев Е.Д., Ищенко А.А., Баграташвили В.Н. Российские нанотехнологии, 2015. Т.10. №9-10. С.102.

[4] Рыбалтовский А.О., Бузник В.М., Заворотный Ю.С., Минаев Н.В., Тимашев П.С., Чурбанов С.Н., Баграташвили В.Н., Сверхкритические флюиды: теория и практика, 2017 (в печати).

OR-20

**FORMATION OF LUMINESCENT COMPOSITS ON THE BASE OF
SEMICONDUCTOR NANOPARTICLES WITH USING OF DRIFT
INTRODUCTION MECHANISMIN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE**

Rybal'tovskii A.O.¹, Bagratashvili V.N.², Zavorotny Y.S.¹, Ischenko A.A.³,
Sviridov A.P.², Timashev P.S.²

¹*M.V.Lomonosov Moscow State University, D.S. Skobel'cin Institute of
Nuclear Physics, Moscow*

²*Institute of Photonic Technologies FSRC "Crystallographia and Photonica" RAS,
Moscow, Troitsk*

³*Moscow Lomonosov State University of Fine Chemical Technologies, Moscow*

alex19422008@rambler.ru

Polymer composite materials based on semiconductor quantum dots of cadmium selenide (QDCdSe) and silicon nanocrystals (nc-Si, obtained by the original technology from SiO₂ monoxide) are used in optoelectronics and various biomedical studies. One of the promising approaches to the creation of such materials is the method of drift introduction of such nanoparticles in polymer materials, such as porous films and fine powders, using the unique properties of supercritical carbon dioxide (scCO₂). This paper presents the results of [1-3] in which this method of introducing luminescing particles and creating composite materials based on powders of different chemical composition and dispersity is experimentally realized: polytetrafluoroethylene (PTFE) and its copolymer, low-density polyethylene (LDPE), polytetrafluoroethylene (PTFE), as well as using porous PTFE-vinylidene fluoride fibrous copolymer films with followed by their pressing [4]. The main methods of studying the obtained materials were the methods of electron microscopy and photoluminescence (PL) analysis.

On the example of synthesizing nanocomposite polymer powders [1, 2], it was shown that this process includes the following stages: swelling of microparticles in scCO₂; transportation of nanoparticles in their free volume; the release of CO₂ from the microparticles when the pressure is released; washing of extracted from the reactor powder in hexane to remove nanoparticles sorbed on the powder surface and final

drying of the samples. The same procedure for processing polymers in the medium of $scCO_2$ can lead to such effects as smoothing of the surface of microparticles or, for example, to an irreversible increase in porosity of the matrix in the case of using a fibrous copolymer [4].

It is established that in the medium of $scCO_2$ the degree of filling of the PTFE microparticles with CdSe nanoparticles strongly depends on their dimensions and decreases by more than an order of magnitude with increasing sizes from 4 to 6 nm [2]. The drift introduction of nc-Si and CdSe nanoparticles into PTFE microparticles is accompanied by the formation of aggregates, while a similar process for a porous film matrix based on the PTFE copolymer leads to the formation of single centers.

The degree of influence of external influences, such as laser irradiation or thermal annealing, on the composites obtained in this way depends not only on the individual properties of the nanoparticles encapsulated in the matrix, but also on the structure, chemical properties of the polymer matrix itself. In particular, the process of laser "photo-burning" of the intensity of the PL band in the 850-950 nm region for nc-Si in fluorine-containing matrices (powders and films) differs from cases for other polymer composites [3] and is most likely associated with the participation of fluorine atoms in the process of recharging luminescent centers. Heat treatment of powdered PTFE and LDPE composites with CdSe particles leads to completely opposite results in changing the characteristics of the PL band at 520 nm in these matrices, which is due to the peculiarities of the chemical properties of these powders.

Thus, the method of drift introduction of luminescing semiconductor nanoparticles into polymeric matrices of different chemical nature, morphology and degree of porosity in the medium of the $scCO_2$ colloid is proposed. At the same time, using standard QDCdSe of different sizes and synthesized nc-Si particles, composite materials with luminescent characteristics overlapping the range from 500 to 1000 nm were obtained. In general, polymeric composites with semiconductor nanoparticles have an enhanced stability of luminescent characteristics to the effect of the external medium in comparison with the initial particles.

This work was supported by RFBR №16-29-11741ofi-m и №15-59-32401PT-omi

- [1] Bagratashvili V.N., Dorofeev C.G., Ischenko A.A., Koltashev V.V., Kononov N.N., Krutikova A.A., Rybaltovskii A.O., Fetisov G.V. Supercritical fluids: theory and practice, 2010.V.5.№2. P.79.
- [2] Rybaltovskii A.O., Zavorotny Y.S., Minaev N.V., Popov V.K., Rubashnaya D.S., Timashev P.S. Supercritical fluids: theory and practice, 2015.V.9.№4. P.1.
- [3] Rybaltovskii A.O., Zavorotny Y.S., Sviridov A.P., Feklichev E.D., Ischenko A.A., Bagratashvili V.N. Russian nanotechnologies, 2015, V.10. №9-10.P.102.
- [4] A.O.Rybaltovskii, V.M.Buznik, Y.S.Zavorotny, P.S.Timashev, S.N.Churbanov, V.N.Bagratashvili. Supercritical fluids: theory and practice, 2017 (to be published).

**МОЛЕКУЛЯРНО - КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ CO₂**

Чайкина Ю.А.

ИХФ РАН, Москва

jchaikina@yandex.ru

В данной работе предложена молекулярная модель для околокритического состояния флюида CO₂. Модель была сформулирована в процессе расчета углового распределения интенсивности релеевского рассеяния света в случае, когда критические флуктуации плотности имеют малую дисперсию. Соответственно, мы не использовали термодинамических представлений о критическом флюиде, в том числе и модель сплошной среды. Результат расчета отличается от результата Орнштейна – Цернике более сложной зависимостью от угла рассеяния и длин и времен корреляции. Пользуясь им, мы пояснили эксперимент [1], данные которого представляются необычными с термодинамической точки зрения.

Предполагалось, что свет рассеивается отдельно каждой молекулой среды. Интенсивность рассеяния рассчитывалась как вектор Пойнтинга системы многих частиц. При моделировании прохождения света через среду был учтен факт малости критической дисперсии CO₂, установленный в [2] и подтвержденный в [3]. При вычислении средних использовалась характерная для околокритического CO₂ иерархия пространственно-временных масштабов; соответствующие процедуры были разработаны в [3].

Было показано, что критическую опалесценцию формирует рассеяние на парах молекул, принадлежащих одному локальному объему (малой пространственно-однородной области флюида с линейным размером λ , равным характерному масштабу критических флуктуаций). Величина критической опалесценции определяется отношением $(\lambda^3/V) \cdot (\lambda t)^3$, где $r \sim 0.5$ нм – размер области межмолекулярного взаимодействия, $V \sim 10$ см³ - объем флюида, так что эффект

опалесценции CO_2 начинает быть заметен, как только λ достигает величины $\sim 5 \cdot 10^3$ нм.

Угловое распределение критической опалесценции CO_2 , более сложное, чем распределение Орштейна-Цернике, определяется двумя факторами: вероятностью попадания пары молекул в один локальный объем и тепловым движением молекул внутри локального объема.

Пользуясь этим результатом несложно показать, что специфические особенности эксперимента [1] вызваны своеобразным кроссовером, который происходит при приближении флюида от сверхкритического состояния к критической точке как только $(T-T_c)/T_c \sim 10^{-5}$ (T - температура флюида, T_c – критическая температура CO_2). Кроссовер вызван как ростом времени жизни критических флуктуаций, так и изменениями в вероятности попадания пары молекул в один локальный объем. Удалось пояснить факт 30% перераспределения в интенсивностях рассеяния на малые углы на фоне 10% роста интенсивности критической опалесценции, которые наблюдались в эксперименте [1] в CO_2 в интервале температур $(T-T_c)/T_c \sim 10^{-8} - 10^{-5}$.

В процессе вычисления интенсивности релеевского рассеяния, у нас сложилось следующее представление о флюиде CO_2 . Критический и околокритический CO_2 представляет собой «полуплотную» молекулярную среду с инфинитным поступательным движением молекул. Иерархия характерных длин и времен позволяет нам выбрать физически бесконечно малые масштабы так, чтобы моделировать поступательное движение молекул термической диффузией, а вращения молекул считать практически свободными.

Мы постулируем наличие крупномасштабных малодисперсных флуктуаций плотности [2,3] как характерную особенность околокритического состояния флюида CO_2 . Локальные объемы критического CO_2 рассматриваем как открытые системы с нечетко определенными границами. Соответственно, наиболее эффективным механизмом корреляции флуктуаций плотности будет обмен частицами между соседними локальными объемами [4], так что критические флуктуации CO_2 будут коротко коррелированы.

Переход к критическому состоянию мы рассматриваем как своеобразный кроссовер. Предполагается, что молекулярно-кинетический механизм кроссовера связан с динамическим захватом при парных столкновениях молекул [5].

1. Зимняков Д.А., Свиридов А.П., Коновалов А. Н., Баграташвили В.Н. . СКФ-ТП, 2008, Т.3, №3, С.30.
2. Аракчеев В.Г., Баграташвили В.Н., Валеев А.А., Морозов В.Б., Попов В.К. СКФ-ТП. 2010. Т .5. № 4. С. 32.
3. Чайкина Ю.А. СКФ-ТП. 2015. Т.10 . № 1. С. 19.
4. Чайкина Ю.А. СКФ-ТП. 2012. Т.7. №1. С. 47.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика. М: Наука. 1965.

OR-21

MOLECULAR MODEL FOR SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

Chaikina Yu.A.

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow

[*jchaikina@yandex.ru*](mailto:jchaikina@yandex.ru)

In this paper we suggest a molecular model for near-critical CO₂ fluid. The model was formed while deriving a formula for the intensity of Rayleigh light scattering for low values of critical density variance. Thus, we do not use neither thermodynamic nor continuum media conception. The result differs from Ornstein – Zernike one, being more complicated in its angular and correlation constants dependence. It helps us to clarify the results of experimental study [1] which seem to be paradoxical from the thermodynamic point of view.

We consider each molecule of CO₂ critical media to be a center of Rayleigh light scattering. The intensity of scattering is calculated as the Poynting vector of many-particle system. We take into account the experimental fact that CO₂ critical density is about 0.01 [2, 3] while modeling light propagation in critical CO₂. The calculation of time-mean values is based on space and time scales hierarchy carried out in near-critical CO₂ fluid as it was done in [3].

We show that CO₂ critical opalescence is caused by interference of light that scattered by pairs of molecules located in the same local volume of fluid (a small space homogeneous area which linear size equal to the space scale λ of critical density fluctuations). The value of critical opalescence is determined by ratio $(\lambda^3/V) \cdot (\lambda/r)^3$ where r is the linear size of intermolecular interaction area, V is the volume of fluid. For CO₂ molecules r is about 0.5 nm and V is about 10 cm³ usually, so we notice the CO₂ critical opalescence as soon as λ becomes $\sim 5 \cdot 10^3$ nm.

The angular dependence of CO₂ critical opalescence of CO₂ is more complicated than that of Ornstein-Zernike. It is determined by the probability for a pair of molecules to be located in the same local volume and the particularities in thermal molecular motion.

Using this result, it is easy to show that the specific features of experiment [1] can be caused by a peculiar crossover that occurs as $(T-T_c)/T_c \sim 10^{-5}$ while approaching the critical point from supercritical region (T is fluid temperature, T_c is CO_2 critical temperature). The crossover is called both by increase in time scale of density fluctuations and by pair location probability modification. This explains 30% redistribution in small-angle scattering intensities together with 10% increasing in opalescence intensity which are observed in supercritical CO_2 as $(T-T_c)/T_c$ is changed from 10^{-5} to 10^{-8} [1].

By calculating the Rayleigh light scattering, we used the idea of CO_2 fluid as follows. Critical and near-critical CO_2 is the soft "semi-dense" molecular medium with infinite translational motion of molecules. The CO_2 space and time scales hierarchy allows us to choose infinitesimal scales so that the translational molecules motion becomes thermal diffusion and the rotational molecules motion becomes practically free.

We postulate the presence of large-scale density fluctuations with the low value of variance [2,3] as a distinctive feature of near-critical CO_2 fluid. We consider the local volumes of critical CO_2 fluid as open systems with fuzzy defined boundaries. Thus, the most effective mechanism for density fluctuation correlations is molecular exchange between adjacent local volumes [4]. Therefore, CO_2 critical density fluctuations are short-correlated in space. We also assume CO_2 near-critical fluctuations are space-homogeneous, space-isotropic and time-stationary as random process.

The transition to the critical state is associated with a peculiar crossover. We suppose the molecular kinetic mechanism for crossover must be dynamic capture during pair molecular collisions [5].

1. D. A. Zimnyakov, A. P. Sviridov, A. N. Konovalov, and V. N. Bagratashvili, SKF-TP, 3(3), 30 (2008).
2. V.G.Arakcheev, V.N.Bagratashvili, A.A.Valeev, V.B.Morosov and V.K.Popov, Russian Journal of Physical Chemistry B, 4(8), 1245 (2010).
3. Yu.A Chaikina. Russian Journal of Physical Chemistry B, 10(7), 1039 (2016).

4. Yu.A Chaikina. Russian Journal of Physical Chemistry B, 6(7), 834 (2012).
5. L.D. Landau, E.M. Lifshitz. Mechanics. Vol. 1. Butterworth – Heinemann (1976).

УД-22

УПРАВЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СКФ КАК ИММЕРСИОННЫХ АГЕНТОВ

Ушакова О.В., Зимняков Д.А.

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов

s_sov@rambler.ru

В настоящее время управление оптическими свойствами случайно-неоднородных сред путем их иммерсирования представляет особый интерес, в значительной степени связанный с возможностью увеличения глубины зондирования исследуемых сред при использовании различных модификаций оптической микроскопии и оптической когерентной томографии [1-3].

В работе представлены экспериментальные исследования возможности управления оптическими транспортными параметрами (в частности, значением транспортного коэффициента рассеяния) пористых систем на основе полимерных волокон, насыщаемых двуокисью углерода в различных фазовых состояниях (газообразном, жидком и сверхкритическом). Иммерсионный эффект в насыщенных двуокисью углерода пористых средах при изотермическом изменении давления исследовался на основе изменений малоуглового диффузного пропускания лазерного излучения слоем среды. Таким образом, при изучении оптического просветления систем «пористая среда – сверхкритический флюид», в качестве управляющего параметра было выбрано давление флюида. Установлено, что с ростом давления насыщающей среды возрастает ее показатель преломления, что приводит к увеличению коэффициента диффузного пропускания системы вследствие убывания транспортного коэффициента рассеяния (рис. 1).

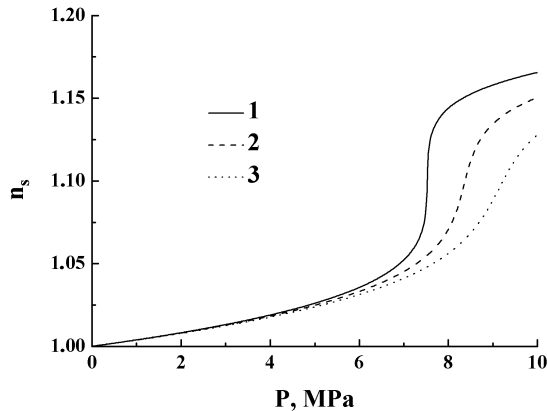


Рис. 1 - Теоретические зависимости показателя преломления сверхкритической двуокиси углерода, насыщающей исследуемые пористые матрицы, от давления при различных температурах. 1 - $T = 305$ К; 2 - $T = 310$ К; 3 - $T = 315$ К.

Так же установлено, что для субкритической насыщающей двуокиси углерода малоугловое диффузное пропускание зондируемых пористых слоев при значениях давления, близких к величине давления насыщенного пара, контролируется эффектом капиллярной конденсации в порах.

Таким образом, в ходе экспериментальных исследований иммерсионного эффекта для пористых систем, насыщаемых двуокисью углерода в газовой и жидкой фазах и в сверхкритическом состоянии, установлена высокая эффективность оптического просветления случайно-неоднородных сред с использованием сверхкритических флюидов в качестве иммерсионных агентов. Подобный подход имеет очевидное преимущество перед рассмотренными в работе [4] методами. Это преимущество обусловлено существенно большим интервалом возможных изменений показателя преломления насыщающей субстанции в случае сверхкритических флюидов

1. E. A. Genina, A. N. Bashkatov, Y. P. Sinichkin, I. Y. Yanina, and V. V. Tuchin, "Optical clearing of biological tissues: prospects of application in medical diagnostics and phototherapy," *J. of Biomedical Photonics and Engineering* 1(1), 22–58 (2015).
2. V. V. Larin, M. G. Ghosn, A. N. Bashkatov, E. A. Genina, N. A. Trunina, and V. V. Tuchin, "Optical clearing for OCT image enhancement and in-depth monitoring of molecular diffusion," *IEEE J. Select. Tops. Quant. Electr.* 18(3), 1244-1259 (2012).

3. J. Wang, Y. Zhang, P. Li, Q. Luo, and D. Zhu, "Review: Tissue optical clearing window for blood flow monitoring," *IEEE J. Select. Tops. Quant. Electr.* 20(2), 92-103 (2014).
4. S. Wiederseiner, N. Andreini, G. Epely-Chauvin and et al. "Refractive-index and density matching in concentrated particle suspensions: a review," *Exp. Fluids* 50, 1183- 1206 (2011).

**CONTROL OF OPTICAL PROPERTIES OF DISPERSIVE SYSTEMS USING
SUPERCRITICAL FLUIDS AS THE IMMERSION AGENTS**

Ushakova O.V., Zimnyakov D.A.

Yury Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov

s_sov@rambler.ru

Nowadays the control of the optical properties of random media using their immersion is of the special interest. In particular, this interest is caused by the possibility to increase the depth of studied media probing using various modifications of the optical microscopy and optical coherence tomography [1-3].

We present in this work the results of experimental study of the possibilities for controlling the optical transport parameters (particularly, the reduced scattering coefficient) of the porous systems consisting of polymeric fibers. These systems are saturated by the carbon dioxide in various states (the gaseous, liquid, and supercritical states). The immersion effect in CO₂-saturated porous media under the condition of isothermal variations in the pressure was studied using measurements of the small-angle transmittance of media layers probed by a laser beam. Thus, the fluid pressure was chosen as the control parameter in the characterization of the optical clearing of the “porous medium – supercritical fluid” systems. It was found that the refractive index of saturating medium rises up with the increasing pressure and therefore the diffuse transmittance of the system increases due to the decreasing reduced scattering coefficient (Fig. 1).

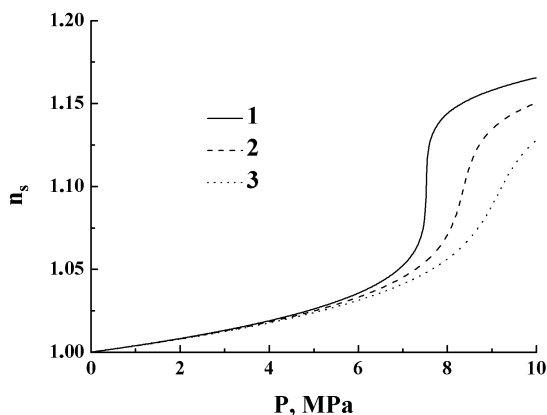


Fig. 1 – Theoretical dependencies of the refractive index of the saturating supercritical carbon dioxide on the pressure at various temperatures. 1 - $T = 305$ K; 2 - $T = 310$ K; 3 - $T = 315$ K.

It was also found that in the case of the saturating subcritical carbon dioxide the small-angle diffuse transmittance of the probed porous layers is controlled by the effect of capillary condensation in pores if the pressure is close to the saturation vapor pressure.

Thus, the experimental studies of the immersion effect in porous media saturated by the carbon dioxide in various states (the gaseous, liquid, and supercritical state) have demonstrated the high efficiency of the optical clearing of random media using supercritical fluids as the immersion agents. This approach has the certain advantage in comparison with the techniques discussed in Ref. 4. This advantage is related to the sufficiently large range of the refractive index variations in the case of use of supercritical fluids as the saturating substances.

1. E. A. Genina, A. N. Bashkatov, Y. P. Sinichkin, I. Y. Yanina, and V. V. Tuchin, "Optical clearing of biological tissues: prospects of application in medical diagnostics and phototherapy," *J. of Biomedical Photonics and Engineering* 1(1), 22–58 (2015).
2. V. V. Larin, M. G. Ghosn, A. N. Bashkatov, E. A. Genina, N. A. Trunina, and V. V. Tuchin, "Optical clearing for OCT image enhancement and in-depth monitoring of molecular diffusion," *IEEE J. Select. Tops. Quant. Electr.* 18(3), 1244-1259 (2012).
3. J. Wang, Y. Zhang, P. Li, Q. Luo, and D. Zhu, "Review: Tissue optical clearing window for blood flow monitoring," *IEEE J. Select. Tops. Quant. Electr.* 20(2), 92-103 (2014).
4. S. Wiederseiner, N. Andreini, G. Epely-Chauvin and et al. "Refractive-index and density matching in concentrated particle suspensions: a review," *Exp. Fluids* 50, 1183- 1206 (2011).

УД-23

ИМПРЕГНАЦИЯ ПОЛИСТИРОЛА УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ В СРЕДЕ scCO_2

Дышин А.А.¹, Елисеева О.В.¹, Бондаренко Г.В.², Киселёв М.Г.¹

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

²*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черногловка*

aad@isc-ras.ru

Полистирол – полимер, обладающий хорошими диэлектрическими характеристиками и высокой светопропускающей способностью, легко подвергается механической обработке и окрашиванию. Одним из недостатков данного полимера является его хрупкость. Известно, что импрегнация полимеров углеродными нанотрубками существенно изменяют их физико-химические свойства. В частности, композиты полиметилметакрилата с однослойными углеродными трубками имеют заметно более высокую механическую прочность и температуру плавления по сравнению с исходным полимером [1].

Целью данной работы было получение композитных материалов на основе полистирола различных молекулярных масс путем импрегнации полимера одностенными углеродными нанотрубками из суспензии [2, 3] в среде scCO_2 ($t=70^\circ\text{C}$ и $p=300$ бар) и изучение влияния введенного наполнителя на свойства полученного композита.

В качестве среды для проведения процесса импрегнации был выбран scCO_2 . При взаимодействии scCO_2 с полистиролом полимер набухает, образуя разветвленную сетку пор, что и было использовано для оптимизации процедуры получения композита. Процедура и условия получения композита приведены в докладе.

Для анализа полученных нанокомпозитов были применены термические методы исследования (ДСК, ДТГ и ТГ), Raman-спектроскопия и рентгеноструктурный анализ.

В ходе работы было выявлено влияние концентрации нанотрубок и молекулярной массы полистирола на характеристики полученных композитов.

1. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Киселев М.Г. // Журн. общей химии. 2015. Т.85. №. 3. С. 486. DOI: 10.1134/S1070363215030202.
2. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Колкер А.М., Захаров А.Г., Федоров М.В., Киселев М.Г. // Журн. физ. химии. 2013. Т.87. №. 12. С. 2110. DOI: 10.7868/S0044453713120054.
3. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Киселев М.Г. // Журн. физ. химии. 2015. Т.89. №. 9. С. 1415. DOI: 10.7868/S0044453715090095.

**POLYSTYRENE IMPREGNATION BY CARBON NANOTUBES IN
SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE**

Dyshin A.A.¹, Eliseeva O.V.¹, Bondarenko G.V.², Kiselev M.G.¹

¹*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Ivanovo*

²*Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka*

aad@isc-ras.ru

Polystyrene have good dielectric and mechanical properties. Fragility is a polystyrene defect. It is known that introduction of carbon nanotubes into polymers is changed by polymers properties. Composites on the polymethylmethacrylate basis with single-walled carbon nanotubes change its mechanical properties and increases the melting temperature [1].

The aim of this work is the modification of polystyrene with different molecular weight by impregnation of CNTs suspension [2, 3] in supercritical carbon dioxide ($t=70^{\circ}\text{C}$, $p=300$ bar), and study the effect of addition of fillers on the properties of the resulting composite material.

As the medium for the impregnation process was chosen scCO_2 . It is known that the interaction with scCO_2 polystyrene swells, forming a ramified network of pore. This property was used to optimize the procedure for the composite. The procedure and conditions of receiving a composite are provided in the report.

For analysis of the nanocomposites were applied thermal analysis methods (differential scanning calorimetry, thermogravimetry and differential thermogravimetry), Raman-spectroscopy and X-ray diffraction.

During the work it was revealed the influence of CNTs and molecular weight of the initial polystyrene on the characteristics of the nanocomposites.

The results of analyzes of these nanocomposites are presented in the report.

1. Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V., Kiselev M.G. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. № 3. P. 648–652. DOI: 10.1134/S1070363215030202.

2. Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V., Kolker A.M., Zakharov A.G., Fedorov M.V., Kiselev M.G. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. Vol. 87. № 12. P. 2068–2073. DOI: 10.1134/S0036024413120054.
3. Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V., Kiselev M.G. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. №. 9. P. 1628–1632. DOI: 10.1134/S0036024415090095.

УД-24

**РАСТВОРИМОСТЬ ТРОТИЛА И ЕГО ЭКСТРАКЦИОННОЕ
ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ЖЕСТКИХ СГОРАЮЩИХ КАРТУЗОВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЧИСТОГО И МОДИФИЦИРОВАННОГО
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂**

Билалов Т.Р.^{1,2}, Гумеров Ф.М.¹, Гатина Р.Ф.²

*¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань*

*²Государственный научно-исследовательский институт химических
продуктов, Казань*

t.bilalov@yandex.ru

Получены новые экспериментальные данные по растворимости тротила в чистом и модифицированном ацетоном и этанолом сверхкритическом диоксиде углерода при температурах 308.15 – 333.15 К в диапазоне давлений 10.0 – 35.0 МПа.

Проведено описание экспериментальных данных с использованием уравнения состояния Пенга-Робинсона. Использование давления насыщенных паров в качестве второго подгоночного параметра в алгоритме описания обеспечивает соответствие погрешностей описания и экспериментальных данных, оцениваемых в приемлемом диапазоне 5.81 % - 9.93 %.

Полное СК-CO₂ экстракционное извлечение тротила из образца ЖСК достигается при температуре 313.15 К и давлении 20.0 МПа. Реализованное моделирование экстракционного процесса позволяет его масштабировать на промышленные объемы.

Полученный в настоящей работе результат перспективен в качестве альтернативы методу сжигания, используемому в настоящем при утилизации тротилсодержащих изделий.

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет» при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России. (соглашение № 14.574.21.0085. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI57414 X0085) и гранта РНФ 14-19-00749.

OR-24

**SOLUBILITY OF 2,4,6-TRINITROTOLUENE AND ITS EXTRACTION
FROM HARD-BURNING CAPS WITH THE USE OF PURE AND MODIFIED
SUPERCRITICAL CO₂**

Bilalov T.R.^{1,2}, Gumerov F.M.¹, Gatina R.F.²

¹*Kazan National Research Technological University”, Kazan*

²*State Research Institute of Chemical Products, Kazan*

t.bilalov@yandex.ru

New experimental data on the solubility of TNT in pure and modified with ethanol and acetone supercritical carbon dioxide at temperature range from 308.15 to 333.15 K and pressure range from 10.0 to 35.0 MPa are presented.

A description of the experimental data using the Peng-Robinson equation of state was made. Using the vapor pressure as a second adjustable parameter in the description algorithm ensures that description errors and experimental data errors evaluated in the acceptable range 5.81% - 9.93%.

Complete SC-CO₂ extraction of TNT from a sample of hard burning caps is achieved at a temperature of 313.15 K and a pressure of 20.0 MPa.

The obtained results in this study are promising as an alternative to incineration method used in the present when disposing of TNT-containing products.

The work in the VPO "Kazan State Technological University" with the financial support of the state, represented by the Ministry of Education of Russia. (Agreement № 14.574.21.0085. The unique identifier of the project RFMEFI57414 X0085) and RNF grant 14-19-00749.

УД-25

КОМПОЗИТЫ «МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЙ КООРДИНАЦИОННЫЙ ПОЛИМЕР–СИЛИКАТНЫЙ АЭРОГЕЛЬ»: ПЕРЕДОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НЕПРЕРЫВНЫХ ПРОТОЧНЫХ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ И КАТАЛИЗА

Шалыгин А.С., Нуждин А.Л., Чибиряев А.М., Бухтиярова Г.А., Мартьянов О.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

shas@catalysis.ru

Металлоорганические координационные полимеры (МОКП), сочетающие в себе четко определенные структурные характеристики, большие удельные площади поверхности, перестраиваемые свойства поверхности и размера пор, являются перспективными кандидатами для разделения и очистки жидких смесей. Некоторые виды этих перспективных материалов в настоящее время производятся в промышленности. МОКП получают в основном в виде тонкого порошка с широким распределением частиц по размерам. Это обстоятельство блокирует разработку и внедрение любых эффективных процессов на основе этих материалов в проточных режимах и нивелирует большинство преимуществ и уникальных свойств МОКП. Основная задача промышленного применения МОКП заключается в том, чтобы трансформировать их в форму, пригодную для применения в проточном режиме. Это реальная научная задача – найти адекватный подход для упаковки МОКП в такую форму, которая приемлема для непрерывных проточных процессов.

В работе разработан новый подход для синтеза композитов НКУСТ-1–силикатный аэрогель (НКУСТ-1@SiO₂) через золь-гель метод с последующей сушкой геля в сверхкритическом СО₂. Цель подхода – максимальное сохранение собственных свойств МОКП и структуры силикатного аэрогеля, возможность управления свойствами композита для применения в проточных режимах. Кроме того, впервые совместно использован золь-гель и эмульсионный методы для синтеза НКУСТ-1@SiO₂ композитов в форме гранул, которые можно использовать в непрерывных проточных процессах без дальнейшей подготовки (Рис. 1). Синтезированный композит НКУСТ-1@SiO₂

охарактеризован методами РФА, ИК-спектроскопии, РФЭС, СЭМ с EDAX картированием и низкотемпературной адсорбцией азота. Показано, что синтезированные композиты состоят из физически рассредоточенных частиц HKUST-1, доступных химическим веществам во всём объеме силикатного аэрогеля.

Композиты HKUST-1@SiO₂ были использованы для эффективного разделения ненасыщенных углеводородов и насыщенных алифатических соединений методом жидкофазной хроматографии. В частности, показано, что композит HKUST-1@SiO₂ можно использовать в качестве высокоэффективной стационарной фазы для жидкостного хроматографического отделения циклогексена или бензола из циклогексана. Частицы HKUST-1 в композите отвечают за сорбцию ненасыщенных углеводородов. Между тем роль диоксида кремния заключается в обеспечении хороших упаковочных свойств материала. Это первый случай, когда композит МОКП используется для разделения органических молекул методом препаративной жидкостной хроматографии, демонстрируя новые перспективы применения этих материалов в поточном режиме [1].

Показано также, что гранулы HKUST-1@SiO₂ композита эффективно катализируют изомеризацию оксида стирола до фенилацетальдегида с высокой селективностью в проточном реакторе. Таким образом, предлагаемый подход для синтеза композитов MOF создает потенциал для использования МОКП в непрерывном проточном катализе. Это иллюстрирует большой потенциал композитов МОКП–силикатного аэрогеля в качестве материала, который раскрывает уникальные свойства МОКП в непрерывных поточных процессах.

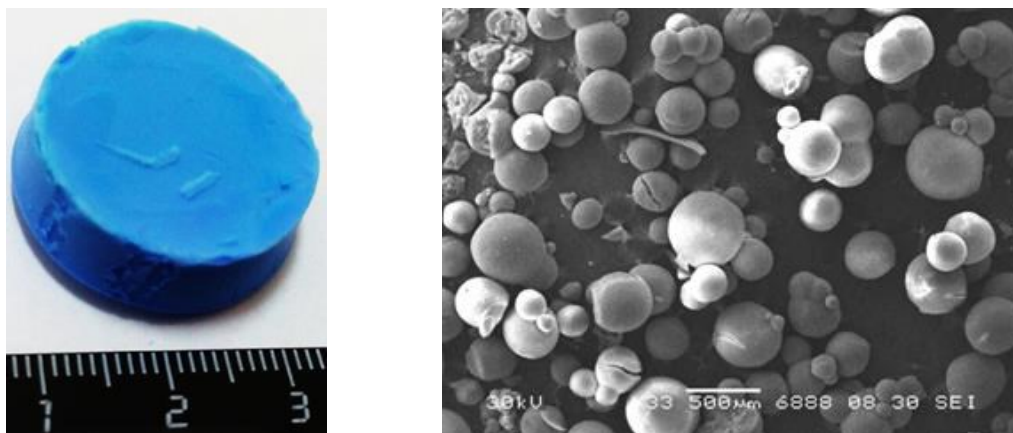


Рис. 1. Фотография блока и СЭМ снимок микросфер НКУСТ-1@SiO₂ аэрогель композита.

Работа выполнена в рамках Комплексной программы фундаментальных научных исследований Сибирского отделения РАН № П.2 (проект № 0303-2015-0009).

Список литературы

1. Nuzhdin A. L., Shalygin A. S., Artiukha E. A., Chibiryayev A. M., Bukhtiyarova G. A. Martyanov O. N., RSC Adv., 2016, 6, 62501.

OR-25

**METAL-ORGANIC FRAMEWORK-SILICA AEROGEL COMPOSITES:
ADVANCED MATERIALS FOR CONTINUOUS FLOW PROCESSES –
SEPARATION AND CATALYSIS**

Shalygin A.S., Nuzhdin A.L., Chibiryaev A.M., Bukhtiyarova G.A., Martyanov O.N.

Boreshkov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk

shas@catalysis.ru

Metal-organic frameworks (MOFs) combining the well-defined structural characteristics, large surface areas, tuneable surface properties and pore size are promising candidates for separation and purification of liquid mixtures. Some types of these promising materials nowadays are produced industrially. MOFs are mostly obtained in the form of fine powder with wide size distribution of micron particles. It blocks the development and implementation of any efficient processes based on these materials in flow regime and blanks the most advantages and unique properties of the MOFs. A key challenge for the industrial application of MOFs is to deliver them in a shape suitable for applications in flow regime. Therefore it is a real challenge to find the adequate approach for packing of MOFs in a shape suitable for continuous flow processes.

The novel approach has been developed for the synthesis of HKUST-1 silica aerogel composites (HKUST-1@SiO₂) via sol-gel method and subsequent drying in supercritical CO₂ to minimize the deterioration of the individual properties of MOF and silica aerogel structures and tune its properties to be acceptable for flow mode. In addition, we coupled the sol-gel and emulsion methods for synthesis of HKUST-1@SiO₂ for the first time directly into the pellets, which can be used in continuous flow processes without any further treatment (Fig. 1). The synthesized HKUST-1@SiO₂ aerogel composite was characterized by X-ray diffraction, FT-IR spectroscopy, XPS, SEM with EDAX mapping and low-temperature nitrogen adsorption. The synthesized composites comprise the physically dispersed domains of HKUST-1 accessible to chemicals in the silica aerogel network.

Advanced HKUST-1 silica aerogel composites are suggested for the efficient separation of unsaturated hydrocarbons from saturated aliphatics by liquid phase

chromatography. In particular it was demonstrated that the HKUST-1@SiO₂ aerogel composite can be used as a highly efficient stationary phase for liquid chromatographic separation of cyclohexene or benzene from cyclohexane. The HKUST-1 particles of the composite are the main contributors to the sorption of unsaturated hydrocarbons. Meanwhile, the role of silica is to ensure good packing properties of the material. This is the first time a MOF composite has been used for the separation of organic molecules by LC, demonstrating new vistas for the application of these materials in the flow mode [1].

It was shown that the HKUST-1@SiO₂ pellets effectively catalyze isomerization of styrene oxide to phenyl acetaldehyde with high selectivity in a flow reactor. Thus, the proposed approach for synthesis of MOF composites creates the potential to use a wide range of MOFs in continuous flow catalysis. This illustrates the great potential of MOF silica aerogel composites as the material that transfers unique properties of the MOFs into continuous flow processes.

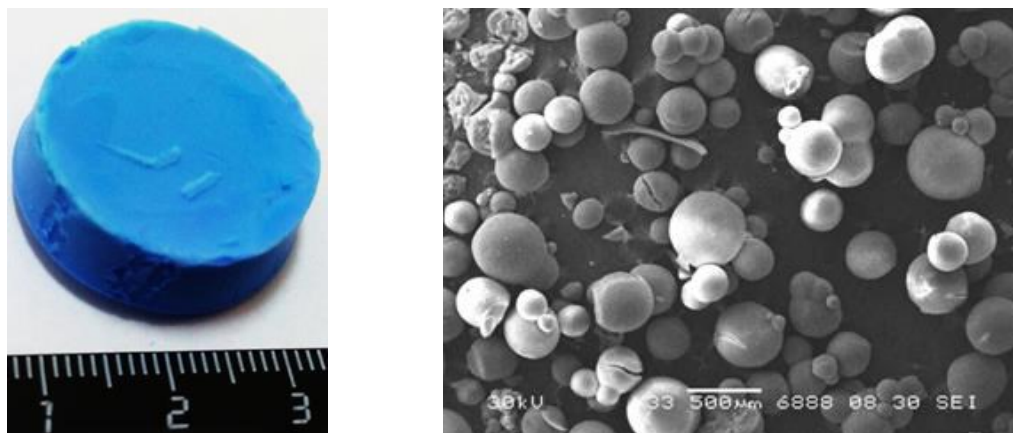


Fig. 1. Photography of monolithic and SEM image of microspheres HKUST-1@SiO₂ aerogel composite.

Acknowledgements

This work was conducted within the framework of SB RAS Integrated Program of Fundamental Scientific Research No. II.2 (project No. 0303-2015-0009)

References

1. Nuzhdin A. L., Shalygin A. S., Artiukha E. A., Chibiryaev A. M., Bukhtiyarova G. A. Martyanov O. N., RSC Adv., 2016, 6, 62501.

**МОРФОЛОГИЯ И ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ
ВЫСОКОГЕРМАНИЕВОГО КВАРЦА, ВЫРАЩЕННОГО В
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Балицкий В.С.¹, Балицкий Д.В.², Балицкая Л.В.¹, Сеткова Т.В.¹

¹*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка*

²*Денёвр, Франция*

balvlad@iem.ac.ru

Доклад посвящен созданию нового пьезоэлектрического материала – высокогерманиевого кварца (ВГК), обладающего лучшими, чем у обычного природного и синтетического кварца, пьезоэлектрическими характеристиками и работоспособностью при более высоких температурах (Балицкий и др., 1994–2007; Ranieri et al, 2011; Clavier et al, 2016).

Выращивание кристаллов ВГК проводили гидротермальным методом температурного перепада с использованием автоклавов емкостью от 100 до 1500 мл. Опыты осуществляли в диапазоне температур 240–650°C и давлений 30–150 МПа. В качестве минерализаторов использовали фторид аммония, а также традиционные при промышленном выращивании кварца гидроксид и карбонат натрия. Шихту готовили из смеси обычного синтетического кварца и кварцеподобного оксида германия, подвергнутого специальной обработке. Кристаллы выращивали на затравках, вырезанных из синтетического кварца параллельно граням базисного пинакоида $c\{0001\}$, главных ромбоэдров $r\{10\bar{1}1\}$ и $z\{01\bar{1}1\}$, тригональной призмы $a\{11\bar{2}0\}$, тригональной пирамиды $s\{11\bar{2}1\}$ и гексагональной призмы $m\{10\bar{1}0\}$.

В результате установили, что в щелочных растворах осуществить рост однородных кристаллов ВГК при указанных термобарических параметрах невозможно. Это обусловлено понижением активности германия в щелочных гидротермальных растворах в связи с выпадением его в виде трудно растворимых твердых фаз. Поэтому в кварце, выращенном в щелочных растворах при 360°C и давлении 70 МПа, содержание GeO₂ достигает всего

лишь 1,2 мас. %. Повышение температуры роста до 620°C при давлении 150 МПа увеличивает содержание GeO₂ в кварце до 5.50 мас. %. Но при таком содержании оксида германия температура его перехода в рутиловую (непьезоэлектрическую) модификацию возрастает не более чем на 100°C, а значения основных пьезоэлектрических модулей увеличиваются не более чем на 10–15 %.

Другая причина, исключая возможность использования щелочных растворов при выращивании ВГК, состоит в том, что основная ростовая поверхность кристаллов – базисный пинакоид $c\{0001\}$, при температурах выше 380–400°C, теряет морфологическую устойчивость, покрываясь мелкими (доли мм) регенерационными пирамидками, в образовании которых принимают участие главные ромбоэдры $r\{10\bar{1}1\}$ и $z\{01\bar{1}1\}$, усложненные гранями тригональных призм $+x\{11\bar{2}0\}$ и $-x\{2\bar{1}\bar{1}0\}$, а также тригональной пирамиды $+s\{11\bar{2}1\}$.

При выращивании кварца во фторидных (безщелочных) растворах практически все грани, за исключением граней $r\{10\bar{1}1\}$, $z\{01\bar{1}1\}$ и $m\{10\bar{1}0\}$, также теряют морфологическую устойчивость. Особенно это относится к поверхности базисного пинакоида $c\{0001\}$. Однако в отличие от щелочных растворов, эта поверхность у кристаллов, выращенных во фторидных растворах, покрывается не комплексом ромбоэдрических пирамидок, а тесно примыкающими друг к другу мельчайшими (от сотых до десятых долей мм) аксессуориями роста, сложенными гранями положительной тригональной пирамиды $+s\{11\bar{2}1\}$. Эти пирамидки в процессе роста кристаллов формируют в секторе $c < 01\bar{1}1 >$ выросший слой, сложенный совокупностью плотно примыкающих друг к другу микросекторов роста $< 11\bar{2}1 >$. Грани $+s\{11\bar{2}1\}$ и $+x\{11\bar{2}0\}$ кристаллов в таких растворах, сохраняют относительно высокую морфологическую устойчивость.

Наиболее совершенные кристаллы ВГК, содержащие 10–14 мас. % GeO₂, выращены в сверхкритических фторидных (безщелочных) растворах при температурах 520–580°C и давлениях 100–150 МПа на затравках, параллельных

граням $+x \{11\bar{2}0\}$ и $+s \{11\bar{2}1\}$. Скорости роста кристаллов не превышают 0.18–0.20 мм/сутки.

Понижение температуры роста кристаллов до 400–450°C (давление 80–90 МПа) приводит к падению содержания оксида германия до 4.88–5.33 мас. %. Однородные кристаллы ВГК с содержанием GeO_2 14–16 мас. % могут быть выращены во фторидных растворах при температурах 580–620°C и давлениях 150–180 МПа на затравках, вырезанных параллельно граням главных ромбоэдров. Однако скорости роста таких кристаллов не превышают тысячные и первые сотые доли мм/сут.

В целом, проведенные исследования позволили установить влияние основных физико-химических и ростовых факторов на внешнюю морфологию, внутреннее строение и распределение германия в монокристаллах высокогерманиевого кварца и впервые разработать надежную лабораторную технологию его выращивания в сверхкритических водных растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Московской области (грант № 14-42-03654 р-центр_а).

Список литературы:

Балицкий В.С., Сорокина С.Л., Чичагов А.В., Бондаренко Г.В. Выращивание кристаллов высокогерманиевого кварца в гидротермальных растворах. В кн. Экспериментальные проблемы геологии. Ред. академик В.А. Жариков. 1994. М. Наука. С. 625-627.

Балицкий В.С., Балицкий Д.В., Некрасов А.Н., Балицкая Л.В., Бондаренко Г.В., Самохвалова О.Л. Выращивание, структурно-морфологические особенности и некоторые свойства монокристаллов твердых растворов кварца и оксида германия со структурой кварца // ДАН. 2004. Т. 396. № 1. С. 89-92.

Balitsky V.S., Balitsky D.V., Nekrasov A.N., Balitskaya L.V. Growth and characterization of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ solid solution single crystals with quartz structure // Journal of Crystal Growth. 2005. V. 275. p. 807-811.

Balitsky V., Detaint J., Armand P., Papet Ph., Balitsky D. Piezoelectric properties of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ crystals // IEEE International Frequency Control Symposium Jointly with

the 21st European Frequency and Time Forum. Switzerland. 29 May – 1 June, 2007. ISBN 1-4244-0647-1. p. 704 - 710.

Ranieri V., Darracq S., Cambon M., Haines J., Cambon O., Largeteau A., and Demazeau G. Hydrothermal Growth and Structural Studies of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ Single Crystals // *Inorganic Chemistry*. 2011. V. 50. p. 4632–4639.

Clavier D., Prakasam M., Largeteau A., Boy J. J., Hehlen B., Cambon M., Hermet P., Haines J. and Cambon O. Piezoelectric and non-linear optical properties of α -quartz type $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ single crystals // *CrystEngComm*. 2016. V.18. p. 2500–2508.

OR-26

**MORPHOLOGY AND INNER STRUCTURE OF QUARTZ SINGLE
CRYSTALS WITH HIGH CONTENT OF GERMANIUM, GROWN IN
SUPERCRITICAL AQUEOUS SOLUTIONS**

Balitsky V.S.¹, Balitsky D.V.², Balitskaya L.V.¹, Setkova T.V.¹

¹*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka*

²*Deneuvre, France*

balvlad@iem.ac.ru

A new laboratory technology for growing single crystals of high-germanium quartz with the general formula $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ has been developed. The structural and morphological characteristics of grown crystals, their piezoelectric and other physical properties are studied. These single crystals are grown in fluoride solutions at temperatures of 500-640°C and pressures of 120-150 MPa on seeds oriented parallel to the faces of the prism $+x \{11\bar{2}0\}$, the pyramid $+s \{11\bar{2}1\}$, the positive rhombohedron $r\{10\bar{1}1\}$ and the negative rhombohedron $z\{01\bar{1}1\}$, as well as narrow (3-4 mm) basic ZY-bars. The content of germanium in crystals, their morphology and internal structure are depended mainly by the temperature, composition and supersaturation of solutions, crystallographic orientation, size and shape of the seed plates. The main difficulty in obtaining single crystals is very high thermobaric growth conditions. They do not allow us to proceed to the industrial development of the created technology, since they do not ensure the safe operation of industrial autoclaves. This circumstance justifies the need for further research aimed at lowering the thermobaric growth conditions for $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ single crystals to the level of modern technology for growing conventional quartz.

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРЕКУРСОРОВ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ В ВОДНОМ ФЛЮИДЕ

Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Муравьева Г.П.

*Химический факультет Московского Государственного Университета им.
М.В. Ломоносова, Москва*

mardan@kge.msu.ru

Ранее авторами /1-3/ было показано, что процесс образования мелкокристаллического алюмината магния $MgAl_2O_4$ (алюмомагниевои шпинели) из смеси тонкодисперсных оксида магния MgO и гидроксида $Al(OH)_3$ или оксигидроксида алюминия $AlOOH$ интенсивно протекает в среде сверхкритического водного флюида при температуре в интервале $380 - 400^\circ C$, и давлении пара воды $20 - 23$ МПа. Варьируя условия синтеза и состав водного флюида, можно регулировать размер частиц синтезированной алюмомагниевои шпинели (от 20 нм до 5 мкм) и их форму (от сферической до бипирамидальной) /1- 3/. Однако, было установлено, что и при более мягких условиях, в атмосфере пара воды, уже происходит взаимодействие между прекурсорами. Результаты исследований методом рентгенофазового анализа продуктов такого взаимодействия показали, что при $230^\circ C$ и давлении пара воды $2,2$ МПа образуются бемит, гидроксид магния и промежуточный продукт - двойной гидроксид магния и алюминия. Этот слоистый продукт имеет широкое межслоевое пространство, заполненное молекулами воды и гидроксильными группами, связанными с ионами алюминия и магния. В базе данных порошковых дифрактограмм неорганических веществ JCPDS указаны фазы похожего состава, характеризующиеся дифрактограммами следующих соединений:

[35-964] $Mg_4Al_2(OH)_{14} \cdot 3H_2O$; Magnesium Aluminum Hydroxide Hydrate

[35-965] $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4H_2O$; Magnesium Aluminum Hydroxide Hydrate

JCPDS:

[35-1275] $Mg_2Al(OH)_7$; Magnesium Aluminum Hydroxide

[11-492] $Mg_5Al_4O_{11} \cdot 15H_2O$; Magnesium Aluminum Oxide Hydrate

[22-432] $MgAl_2O_4 \cdot 7,9H_2O$. Magnesium Aluminum Oxide Hydrate

На рисунке 1 приведены электронно-микроскопическая фотография и рентген - дифрактограмма образующегося при 230°C продукта, состоящего в основном из пластинок слоистого двойного гидроксида магния и алюминия $[Mg_xAl_y(OH)_n](NOH)_m$. В зависимости от условий синтеза (температуры и давления пара воды) соотношение структурных форм двойного гидроксида изменяется. С повышением температуры гидратные формы MgAl-гидроксида теряют координационно - связанную воду с поверхности и из межслоевого пространства, при этом расстояние между слоями уменьшается, и возникают оксигидроксидные и оксидные формы структуры.

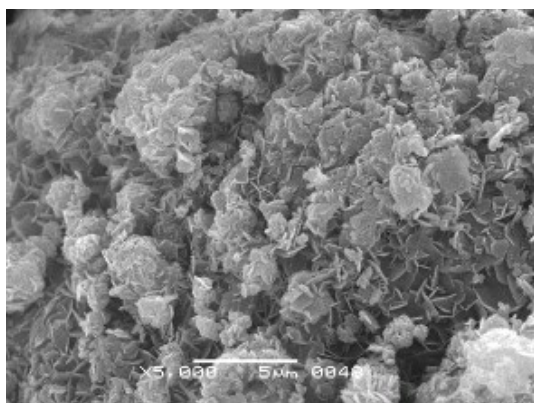


Рис.1 а. Продукт синтеза из смеси $Al(OH)_3$ и MgO при $T=230^\circ C$, давлении пара воды 2,2 МПа, в течение 18 ч.

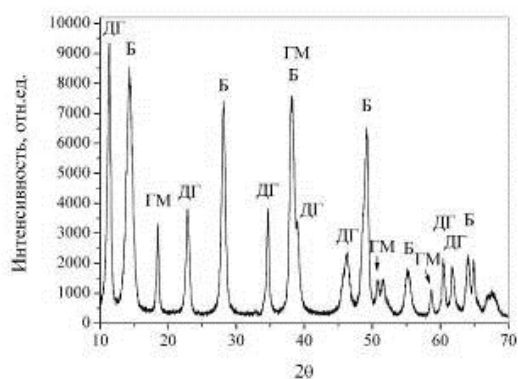


Рис.1б. Дифрактограмма продукта приведенного на рис.1 а, где ДГ- $[Mg_xAl_y(OH)_n](NOH)_m$, ГМ- гидроксид магния $Mg(OH)_2$, Б- бемит $AlOOH$.

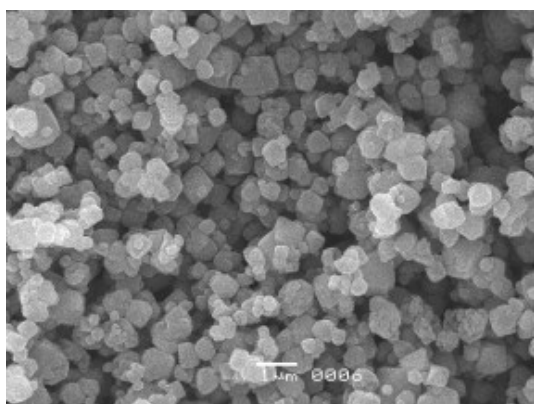


Рис.2 а. Алюмомагниева шпинель $MgAl_2O_4$, синтезированная из смеси $AlOOH$ и MgO при $T=402^\circ C$ и давлении пара воды 27 МПа.

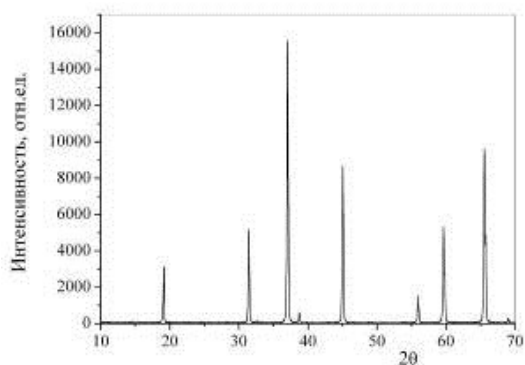


Рис.2 б. Дифрактограмма синтезированной алюмомагниевой шпинели, приведенной на рис. 2а.

При обработке смеси прекурсоров ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$) или AlOOH сверхкритическим водным флюидом при $T > 380^\circ\text{C}$ в результате дегидратации интермедиатов (двойных оксигидроксидов) происходит полная перестройка структуры с образованием алюмината магния со структурой шпинели.

1. Danchevskaya M.N., Martynova L.F., Torbin S.N., Muravieva G.P., "Role of intermediate solid phase in the process of magnesium and lanthanum aluminates formation in the sub- and supercritical water", High Pressure Research, 2001, v.20, pp. 109-119
2. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S. N., Muravieva G.P., Ovchinnikova O.G. Thermovaporous synthesis of complicated oxides. J Mater SCI, 41 (2006) p. 1385-1390
3. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Muravieva G.P., Torbin S.N., SYNTHETIC MAGNESIUM SPINEL – RAW MATERIAL FOR OPTICAL CERAMICS, 14th European Meeting on Supercritical Fluids, Marseille (France), 18 May - 21 May 2014.

**STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF PRECURSORS OF Mg–Al
SPINEL IN WATER FLUID**

Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Muravieva G.P.

Chemistry Department of Moscow State University, Moscow

mardan@kge.msu.ru

Previously /1-3/ authors have shown that the process of formation of fine crystalline magnesium-aluminate spinel ($MgAl_2O_4$) from a mixture of finely divided magnesium oxide MgO and hydroxide Al (OH)₃ or aluminum oxyhydroxide AlOOH intensively proceeds in the supercritical water at a temperature in the range 380 – 400°C and water vapor pressure of 20 - 23 MPa. By varying the synthesis conditions and the composition of the water fluid, it is possible to regulate the particle size of the synthesized magnesium-aluminate spinel (from 20 nm to 5 microns) and shape (spherical to bipyramidal) /1-3/. However, it was found that under more mild conditions, in an atmosphere of water vapor, is an interaction between the precursors. The results of studies by X-ray analysis of the reaction products showed that at 230 ° C and water vapor pressure of 2.2 MPa formed boehmite, magnesium hydroxide, and the intermediate product, double hydroxide of aluminum and magnesium. This layered product has a wide interlayer space filled by water molecules and hydroxyl groups bound to magnesium and aluminum ions. The database of powder diffraction data JCPDS for inorganic substances showed similar phase composition, characterized by diffraction patterns of the following compounds:

[35-964] $Mg_4Al_2(OH)_{14} \cdot 3H_2O$; Magnesium Aluminum Hydroxide Hydrate

[35-965] $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4H_2O$; Magnesium Aluminum Hydroxide Hydrate

JCPDS:

[35-1275] $Mg_2Al(OH)_7$; Magnesium Aluminum Hydroxide

[11-492] $Mg_5Al_4O_{11} \cdot 15H_2O$; Magnesium Aluminum Oxide Hydrate

[22-432] $MgAl_2O_4 \cdot 7,9H_2O$. Magnesium Aluminum Oxide Hydrate

Figures 1 and 2 show electron microscopic photo and the diffraction pattern of product synthesized at 250 ° C, consisting substantially of platelets of the layered double hydroxide of aluminum and magnesium $[Mg_xAl_y(OH)_n](HOH)_m$. Depending

on the synthesis conditions (of temperature and water vapor pressure) ratio of structural forms of double hydroxide are varying. With increasing temperature the hydrated forms of MgAl-hydroxide lose of the coordinating- bound water from the surface and the interlayer space. At the same time, due to loss interlayer water, the distance between layers decreases, and the oxyhydroxide and oxide forms of the structure appear. When processing the mixture of precursors (Mg (OH)₂ and Al (OH)₃) or AlOOH supercritical aqueous fluid at T> 380oC, as a result of the dehydration intermediates (double oxyhydroxides) occurs a complete transformation of the structure with the formation of magnesium aluminate spinel.

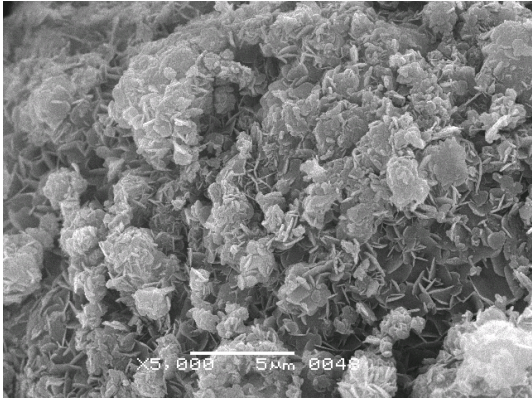


Figure 1. a. SEM – photo of the product of the synthesis from mixture of Al (OH)₃ and MgO at T = 230°C, the water vapor pressure of 2.2 MPa during 18 hours.

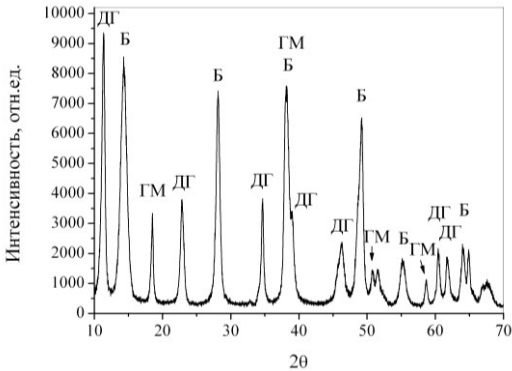


Figure 1b. The XRD - pattern of the product illustrated in Figure 1 and, where ДГ – [Mg_xAl_y(OH)_n](HOH)_m, ГМ-magnesium hydroxide Mg(OH)₂, Б-boehmite AlOOH.

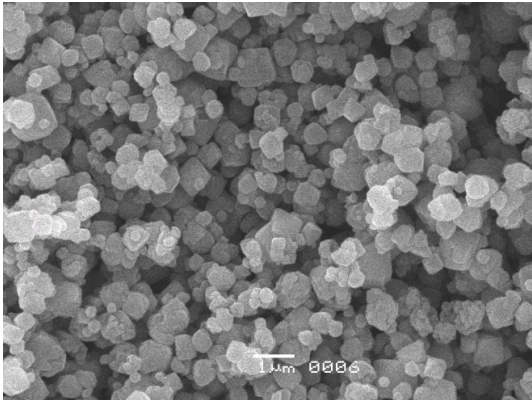


Figure 2. a. SEM – photo of the magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel, synthesized from mixture of AlOOH and MgO at T = 402°C and water vapor pressure 27 MPa.

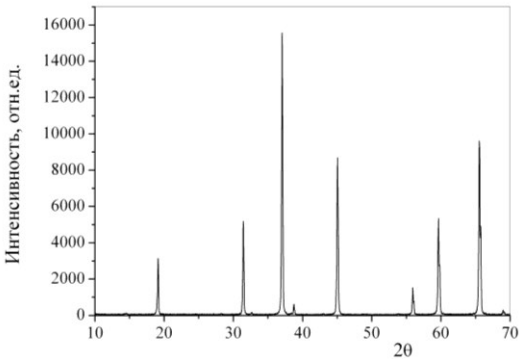


Figure 2 b. The diffractogram of Magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel, synthesized from mixture of AlOOH and MgO at T = 402°C and water vapor pressure 27 MPa. SEM – photo shown in Fig. 2a.

REFERENCES

1. Danchevskaya M.N., Martynova L.F., Torbin S.N., Muravieva G.P., “Role of intermediate solid phase in the process of magnesium and lanthanum aluminates formation in the sub- and supercritical water”, High Pressure Research, 2001, v.20, pp. 109-119
2. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S. N., Muravieva G.P., Ovchinnikova O.G. Thermovaporous synthesis of complicated oxides. J Mater SCI, 41 (2006) p. 1385-1390
3. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Muravieva G.P., Torbin S.N., SYNTHETIC MAGNESIUM SPINEL – RAW MATERIAL FOR OPTICAL CERAMICS, 14th European Meeting on Supercritical Fluids, Marseille (France), 18 May - 21 May 2014.

УД-28

ИМПУЛЬСНОЕ ЛАЗЕРНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ И ТРАВЛЕНИЕ САПФИРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭФФЕКТОВ ТЕРМОПЛАЗМОНИКИ

Цветков М.Ю.¹, Минаев Н.В.¹, Пудовкина Г.И.¹, Тимашев П.С.^{1,2},

Сучилова М.М.², Муслимов А.Э.¹, Буташин А.В.¹

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Троицк

²Институт регенеративной медицины Сеченовского Университета, Москва

mtsvet52@mail.ru

Весьма многообещающим типом гибридной обработки прозрачных диэлектрических материалов является индуцированное лазером травление в жидкости задней поверхности прозрачных диэлектриков (laser-induced backside wet etching – LIBWE). В этом процессе (рис. 1) высокоинтенсивное лазерное излучение фокусируется на заднюю поверхность прозрачного образца, которая находится в кювете, заполненной сильно поглощающей лазерное излучение жидкостью. В области фокусировки, на границе твердое тело – жидкость происходят многочисленные процессы (нелинейное поглощение, поглощение на дефектах, термические, гидродинамические и фотохимические процессы, формирование и схлопывание пузырьков, плавление, испарение и пр.), которые приводят к травлению материала образца.

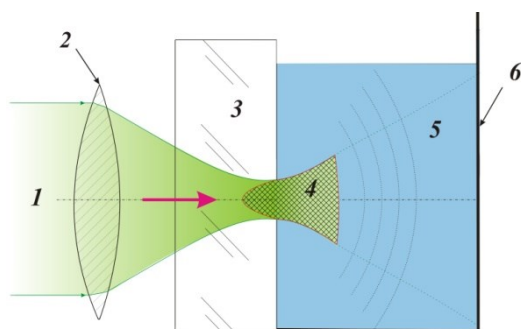


Рис. 1. Блок-схема технологического процесса:

- 1 – лазерный пучок,
- 2 – объектив,
- 3 – сапфировая пластинка,
- 4 – область травления,
- 5 – поглощающая жидкость,
- 6 – разборная кювета.

В настоящем докладе показаны возможности микроструктурирования на основе указанной технологии сапфира, как одного из наиболее востребованных оптических материалов. Эффективность технологии усиливается использованием при ее реализации термоплазменных и сверхкритических

процессов. Изготовлены различного типа кратеры, каналы, микроструктуры (см., например, рис. 2а).

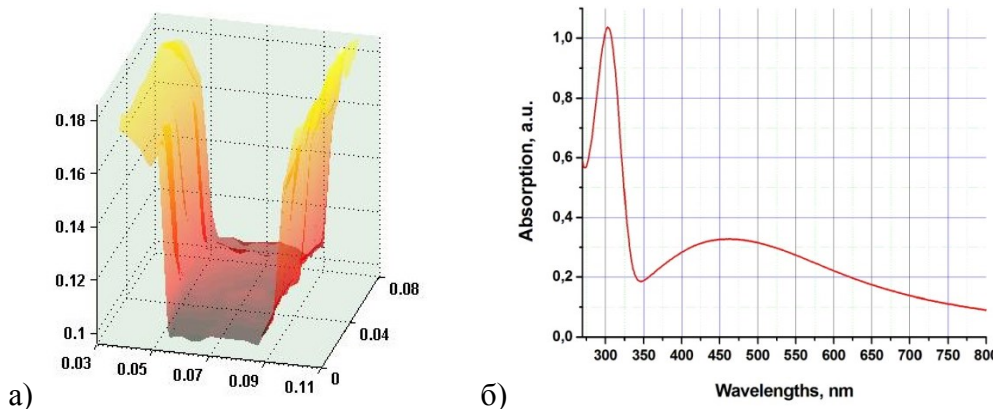


Рис. 2. (а) пример 3D изображения канала, сформированного в сапфире (размеры в мм) и (б) спектр экстинкции суспензии наночастиц, полученной после проведения технологического процесса (пики плазмонного поглощения наночастиц алюминия ~ 300 нм и серебра ~ 460 нм).

В качестве поглощающей среды в экспериментах применяли насыщенный 5М водный раствор нитрата серебра AgNO_3 . При облучении раствора нитрата серебра интенсивным лазерным излучением запускается механизм восстановления прекурсора до наночастиц серебра. Наночастицы серебра характеризуются резонансным плазмонным поглощением в области ~ 400 нм, которая, по мере роста наночастиц, сдвигается в длинноволновую область спектра.

В результате плазмонного поглощения формируется сильно локализованная в пространстве и времени область, где, в результате резонансных процессов, лазерное излучение практически полностью поглощается. Подобный источник тепла с большим энерговыделением на интерфейсе твердое тело – жидкость запускает процессы, которые приводят к абляции материала образца.

Эти процессы сопровождаются формированием сверхкритической водной среды, образующейся в результате быстрого лазерного нагрева водного раствора, плавлением, кипением и испарением материала образца, формированием и схлопыванием газовых пузырьков, образующихся в результате взрывного вскипания среды, формированием ударных волн и т.п. Кроме того, в результате этих процессов имеет место формирование наночастиц. Так, в нашем случае, в «отработанном» после проведения

технологического процесса растворе обнаружены наночастицы серебра (первая стадия технологического процесса – формирование плазмонной среды) и алюминия (вторая стадия – высокотемпературное травление сапфира), чьи плазмонные пики четко видны на спектре экстинкции раствора (рис. 2б).

PULSE LASER FORMATION OF SUPERCRITICAL WATER AND SAPPHIRE ETCHING WITH THE USE OF THERMO-PLASMONIC EFFECTS

Tsvetkov M.U.¹, Minaev N.V.¹, Pudovkina G.I.¹, Timashev P.S.^{1,2}, Suchilova M.M.²,
Muslimov A.E.¹, Butashin A.V.¹

¹ FSRC «Crystallography and Photonics» RAS, Moscow, Troitsk

² Institute for Regenerative Medicine, Sechenov University, Moscow

mtsvet52@mail.ru

Laser-induced backside wet etching (LIBWE) is a perspective method of hybrid processing of transparent dielectric materials. In this process, high-intensity laser radiation is focused on a backside of a transparent sample, which is in reactor filled with fluid that heavily absorbs laser radiation. Numerous processes that occur on focus area (the interface between fluid and solid body) are: nonlinear absorption, thermal, hydrodynamic, and photochemical processes, bubble formation and collapse, melting, evaporation, etc. These processes lead to etching of a sample.

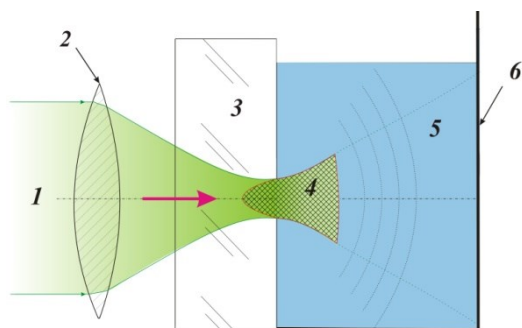


Fig. 1. Flowchart of a process procedure:

- 1 – laser beam,
- 2 – lens,
- 3 – sapphire plate,
- 4 – etching area,
- 5 – absorbing liquid,
- 6 – demountable reactor.

This report shows the possibilities of microstructuring of sapphire (one of the most demanded optical materials) with the use of mentioned technology. Effectiveness of the technology increases while using thermoplasmonic and supercritical processes. Different types of craters, canals and microstructures were developed. (e.g., fig. 2a).

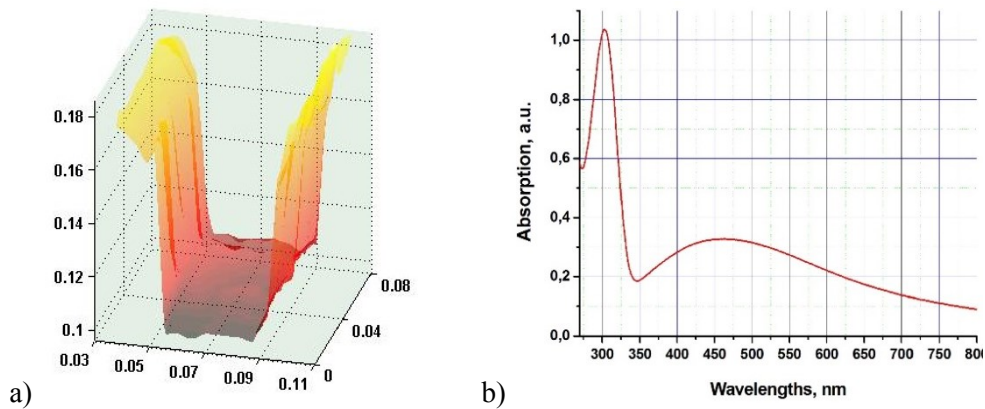


Fig. 2. (a) example of 3D image of a canal formed in sapphire (mm) and (b) a spectrum of nanoparticle suspension extinction, which was formed after realization of process procedure (peaks of plasmon absorption of aluminum nanoparticles ~300 nm and silver nanoparticles ~460 nm).

5 molar aqueous solution of AgNO_3 is used in experiments as absorbing medium. Irradiating of silver nitrate solution with an intensive laser radiation induces a reduction mechanism of precursor into silver nanoparticles. Silver nanoparticles is characterized with resonance plasmon absorption in the range of ~400 nm, which goes to long-wave region of a spectrum with an increase of nanoparticles.

Strongly localized in space and time area forms as a result of plasmon absorption. Laser radiation is almost completely absorbed in this area due to of resonant process. Such source of heat with high energy extraction on interface between fluid and solid body induces processes that lead to sample material ablation.

These processes come with a formation of a supercritical aqueous media, which is the result of fast laser heating of aqueous solution, melting, boiling, and evaporation of the sample material, gas-bubble formation and collapse (gas-bubbles form due to spallation of a media), formation of shock waves, etc. Moreover, nanoparticle formation also occurs during these processes. Thus, silver nanoparticles (first stage of a process procedure is a formation of plasmon media) and aluminum nanoparticles (second stage is a high-temperature sapphire etching) are found in the solution, left after process procedure. Their plasmon peaks is shown in the spectrum of a solution extinction (fig. 2b).

**ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА
УГЛЕРОДА С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ И
НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ.**

Минаев Н.В.¹, Рыбалтовский А.О.², Баграташвили В.Н.¹

¹*Институт фотонных технологий «Кристаллография и фотоника» РАН,
Троицк*

²*Научный-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В.
Скобельцына, Москва*

minaevn@gmail.com

С помощью метода лазерной абляции в сверхкритическом диоксиде углерода (скСО₂) возможно получение различных наночастиц, преимущественно в виде сверхкритических коллоидных растворов из широкого круга материалов. Благодаря превосходным транспортным свойствам среды скСО₂, возможно насыщение полученными наночастицами различных материалов со свободным внутренним объемом, что позволяет использовать эту среду для одностадийного получения функциональных и композитных материалов. Как было показано ранее, возможность плавного изменения плотности среды скСО₂ в широком диапазоне позволяет осуществлять различные режимы абляции, управляя параметрами формируемых наночастиц, а также влиять на процесс насыщения продуктами абляции различных матриц.

В докладе будут представлены результаты, полученные на новом комплексе лазерной абляции, созданном в Институте фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. В основе комплекса лежит мощный импульсный лазер с диодной накачкой, предоставляющий излучение с длиной волны 1064нм (до 45 Вт) и 532нм (до 15 Вт) с длительностью импульсов около 80нс при частоте 10кГц. Для доставки лазерного излучения в объем реакторов высокого давления используются оптические гальвано сканирующие системы в сочетании с F-theta объективами. Для контроля процесса абляции используется система видеофиксации, установленная в оптическую схему. В качестве дополнительного метода исследования процесса абляции используется набор волоконно-оптических зондов для абсорбционной спектроскопии.

OR-29

**LASER ABLATION IN A SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE
ENVIRONMENT FOR FUNCTIONAL AND NANOCOMPOSITE
MATERIALS**

Minaev N.V.¹, Rybaltovskii A.O.², Bagratashvili V.N.¹

¹*Institute Photon Technology FRC "Crystallography and Photonics" Russian Academy of Sciences, Troits*

²*Skobel'tsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, Moscow*

minaevn@gmail.com

Using the method of laser ablation in supercritical carbon dioxide (scCO₂) it is possible to obtain various nanoparticles, mainly in the form of supercritical colloidal solutions from a wide range of materials. Due to the excellent transport properties of the medium, it is possible to saturate the various nanoparticles with free internal volume, which allows this medium to be used for one-step production of functional and composite materials. As was shown earlier, the possibility of a change in the density of the medium scCO₂ in a wide range makes it possible to implement various ablation regimes, controlling the parameters of the nanoparticles formed, and also to influence the saturation process with ablation products of different matrices.

The report will present the results obtained with the new laser ablation complex created at the Institute of Photonic Technologies FRC "Crystallography and Photonics" of the Russian Academy of Sciences. The complex is based on a powerful diode-pumped laser, providing radiation with a wavelength of 1064 nm (up to 45 W) and 532 nm (up to 15 W) with a pulse duration of about 80 ns at a frequency of 10 kHz. To deliver laser radiation to the volume of high-pressure reactors, optical galvo scanning systems in combination with F-theta lenses are used. To control the ablation process, a video system installed in the optical scheme is used. As an additional method of studying the ablation process, a set of fiber-optic probes for absorption spectroscopy is used.

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ
УГЛЕРОДА**

Хатипов С.А.¹, Кондратенко М.С.², Садовская Н.В.³, Архипов М.А.⁴,
Галлямов М.О.², Хохлов А.Р.², Бузник В.М.⁵

¹*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва*

²*МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва*

³*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,
Москва*

⁴*ООО «Минерал», Александров Владимирской обл.*

⁵*Всероссийский институт авиационных материалов, Москва*

sakh@mail.ru

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) в исходном состоянии обладает высокой ползучестью (хладотекучестью), относительно низкими значениями модуля упругости, твердости и износостойкости. Все эти недостатки связаны с особенностью надмолекулярной структуры: в отличие от большинства полимеров, формирующих поликристаллические сферолиты (диаметром порядка 1 мкм), в ПТФЭ образуются крупные поликристаллические ламели (толщиной 0.2-1 мкм), обладающие низкой прочностью на сдвиг вдоль направления ориентации цепей. Введение наполнителей позволяет в определенной степени блокировать процессы деформирования ламелей, но более эффективное влияние на деформационные свойства оказывает радиационное модифицирование. Облучение ПТФЭ выше температуры плавления жестким излучением кардинально меняет надмолекулярную структуру, вплоть до перехода от ламеллярной к сферолитной упаковке макромолекул. Вместе с тем практическое применение радиационной технологии осложняется рядом технологических и экологических проблем. В связи с этим рационален поиск других методов модифицирования надмолекулярной структуры ПТФЭ. Ранее была установлена растворимость

низкомолекулярных фракций ПТФЭ [1] в scCO_2 , поэтому представляло интерес расширить методику обработки в scCO_2 на высокомолекулярные фракции.

Целью работы является исследование надмолекулярной структуры высокомолекулярного ПТФЭ после воздействия сверхкритического диоксида углерода. Обработку образцов в scCO_2 проводили выше температуры плавления фторполимера при высоких давлениях (сотни атмосфер) в течение 24 часов. Воздействию scCO_2 подвергали исходный и предварительно облученный в расплаве ПТФЭ в виде стержней и пластин. Надмолекулярная структура исходного ПТФЭ (Ф4) характеризовалась крупными поликристаллическими ламелями (толщиной 250 нм) с плоско-параллельной укладкой макромолекул. Предварительно облученный ПТФЭ (Ф4РМ) имел структуру в виде сферолитов (диаметром 50 мкм) с радиальной ориентацией полимерных цепей.

Обработка Ф4 в заданных условиях не приводит к изменениям внешнего вида образцов. Однако плотность снижается на 3-5%, что указывает на увеличение их пористости, и кристалличность по данным ДСК увеличивается на 50%. Кроме этого наблюдаются значительные изменения надмолекулярной структуры: уменьшение толщины (до 100 нм) и протяженности ламелей, формирование ламеллярных сферолитов (диаметром 10-20 мкм) с тангенциальной ориентацией макромолекул.

Неожиданный результат был получен для Ф4РМ. Обнаружено, что при заданных условиях обработки он частично растворяется/диспергируется в scCO_2 и при последующем охлаждении кристаллизуется и выпадает в осадок в виде частиц порошка размером 0.1-1 мм. При этом в отличие от первоначальной сферолитной структуры, свойственной Ф4РМ, после растворения/диспергации и осаждения формируется плотная ламеллярная структура, сходная с обычным ПТФЭ. Такое поведение Ф4РМ в scCO_2 свидетельствует об отсутствии в нем межмолекулярных сшивок. Предположение об их существовании в результате радиационного облучения ПТФЭ выше точки плавления ранее высказывалось в ряде публикаций.

Условия кристаллизации растворенного Ф4РМ оказывают существенное влияние на морфологию частиц осаждаемого порошка. Показано, что кристаллизация Ф4РМ при высоком давлении в среде скСО₂ приводит к образованию моноразмерных частиц (диаметром 100 мкм) с объемной высокопористой сотовой структурой (толщина стенок составляет нескольких десятков нанометров).

Таким образом обработка высокомолекулярного ПТФЭ выше температуры плавления в скСО₂ позволяет инициировать процессы структурообразования на межмолекулярном уровне, что открывает новые возможности для регулирования механических свойств. Возможная растворимость предварительно облученного ПТФЭ, сохраняющего достаточно высокую молекулярную массу (порядка 10⁵ г/моль), открывает перспективы расширения аналитических и спектральных методов исследования, а также разработки новых технологий нанесения покрытий и получения высокопористых материалов.

I. Vopilov Yu.E., Nikitin L.N., Yurkov G.Yu., Kharitonova E.P., Khokhlov A.R., Bouzник V.M. // J.of Supercritical Fluids. 2012. V. 62. P. 204 – 210.

**MODIFICATION OF PTFE SUPRAMOLECULAR STRUCTURE IN
SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE**

Khatipov S.A.¹, Kondratenko M.S.², Sadovskaya N.V.³, Gallyamov M.O.²,
Arkhipov M.A.⁴, Khokhlov A.R.², Buznik V.M.⁵

¹*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS, Moscow*

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

³*Karpov Institute of Physical Chemistry, Moscow*

⁴*LLC «Mineral», Aleksandrov Vladimirskaya reg.*

⁵*All-Russian Scientific Research Institute of Aviation materials, Moscow*

sakh@mail.ru

PTFE in its initial state has high creep, relatively low elasticity modulus, hardness and wear resistance. All these disadvantages are tightly linked with supramolecular structure features: unlike most other polymers forming polycrystalline spherulites (having diameter of about 1 μm), PTFE forms large polycrystalline lamellae (thickness of 0.2-1 μm) having low shear strength along polymer chain orientation. Addition of fillers allows one to block lamellar deformation to certain extent, but radiation modification appears to have a more pronounced effect on deformation properties. γ -irradiation of PTFE at temperatures higher than melting point leads to a pronounced change in supramolecular structure up to transition from spherulitic to lamellar package of macromolecules. However practical application of irradiation technique is complicated by a number of technological and ecological issues. Therefore searching for the alternative ways of PTFE supramolecular structure modification is reasonable. As it has been shown previously low molecular weight fractions of PTFE can be dissolved in scCO_2 [1]. So it is interesting to widen scCO_2 treatment method to high molecular weight fractions.

The purpose of the present work is studying supramolecular structure of high molecular weight PTFE after scCO_2 exposition. Treatment of samples in scCO_2 was conducted at temperatures above melting point at elevated pressures (several hundred bar) for 24 hours. Samples of pristine PTFE and PTFE preliminary irradiated in melt in the form of rods and plates were exposed to scCO_2 . Supramolecular structure of

pristine PTFE (F4) had large polycrystalline lamellae (250 nm thick) with parallel package of macromolecules. Preliminary irradiated PTFE (F4RM) had spherulitic structure (with diameter of 50 μm) with radial orientation of polymer chains.

Treatment of F4 in the conditions described above does not lead to changes in samples appearance. However the density is decreased by 3-5% indicating increase in porosity. According to DSC data crystallinity is increased by 50%. Moreover, significant changes in supramolecular structure are observed: decreased thickness (down to 100 nm) and length of lamellae as well as formation of lamellar spherulites (diameter 10-20 μm) with tangential orientation of macromolecules are detected.

Unexpected results have been obtained for F4RM. We have found that at described experimental conditions it becomes partially dissolved/dispersed in scCO_2 and precipitates as a powder with particle size of 0.1-1 mm. In contrast to initial spherulite structure inherent to F4RM, dense lamellar structure similar to usual PTFE is formed after dissolution/dispersation and further precipitation. Such behavior of F4RM in scCO_2 indicates the absence of intermolecular crosslinks in it, while the assumption of their existence in result of PTFE melt irradiation has been made previously in a number of publications.

Crystallization conditions of dissolved F4RM have a pronounced influence on the morphology of precipitated powder particles. It has been shown that crystallization of F4RM at high pressure in scCO_2 environment leads to formation of monodisperse particles (100 μm in diameter) with highly porous cellular structure (wall width of several dozen nm).

Thus, treatment of high molecular weight PTFE at temperatures higher than melting point in scCO_2 allows one to initialize structural changes at intermolecular level which opens new possibilities for tuning mechanical properties. Probable solubility of preliminary irradiated PTFE preserving relatively high molecular weight (about 10^5 g/mol), opens perspective of widening of analytical and spectral research methods as well as developing new technologies of coating deposition and creation of porous materials.

1. Vopilov Yu.E., Nikitin L.N., Yurkov G.Yu., Kharitonova E.P., Khokhlov A.R., Bouzник V.M. // *J.of Supercritical Fluids*. 2012. V. 62. P. 204 – 210.

**ЗАВИСИМОСТЬ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂ ЭКСТРАКТА *NIGELLA SATIVA* L. ОТ
ПОЧВЕННО-КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ПРОИЗРАСТАНИЯ**

Алиев А.М.^{1,2}, Абдулагатов И.М.^{1,3}, Гаджиев М.И.³, Хабибов А.Д.²

¹ФГБУН Институт Физики ДНЦ РАН, Дагестан

²ФГБУН Горный ботанический сад ДНЦ РАН, Дагестан

³ФГБОУ ВО Дагестанский государственный университет, Дагестан

aslan4848@yahoo.com

В литературе часто встречаются расхождения в результатах компонентного состава и в количественном выходе сверхкритического CO₂ (СК CO₂) экстракта растительного сырья, собранного в разных почвенно-климатических условиях [1-3]. Для изучения данного вопроса нами был выращен черный тмин (*Nigella Sativa* L.) на горных экспериментальных базах на высоте 0, 1100, 1750, 2000 метров над уровнем моря при одинаковом уходе. Для сравнения был получен образец черного тмина, выращенный в местности Аль-Касим (Саудовская Аравия). Собранное сырье высушивали в тени при температуре 30°C в течение 10 дней до влажности 8%. Далее из измельченного до размеров 0.3-0.5 мм сырья получали СК CO₂ экстракты при давлении 30 МПа и температуре 40°C. Длительность процесса экстракции составляла 2 часа со скоростью потока СК CO₂ 1.5 кг/час. Заданные параметры обеспечивали полную экстракцию. Далее определяли компонентный состав полученных экстрактов методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Shimadzu GCMS-QP2010 Plus [4, 5]. Данные по общему выходу и содержанию основного для *Nigella Sativa* L. вещества (тимохинона) в СК CO₂-экстракте приведены в таблице 1. Тимохинон - противоопухолевый, антибактериальный антиоксидант масла черного тмина [6]. Экспериментальные исследования показывают, что чем выше высота произрастания черного тмина над уровнем моря, тем больше содержание липофильных веществ в нем. По содержанию тимохинона наблюдается обратная зависимость.

Таблица 1. Количественный выход и содержание тимохинона в экстрактах *Nigella Sativa* L. полученных методом СК CO₂ экстракции (P- 30 МПа, t- 40°C) в зависимости от места ее произрастания

Местность произрастания	Высота над уровнем моря, (м)	Выход, (%)	Содержание Тимохинона, (%)
Аль-Касим (Саудовская Аравия)	0	19.796	46.03
Махачкала (Дагестан, Россия)	0	19.220	46.35
Цудахар (Дагестан, Россия)	1100	21.778	45.53
Гуниб (Дагестан, Россия)	1750	21.835	43.31
Гаквари (Дагестан, Россия)	2000	17.017	32.83

Из закономерности выпадает лишь образец, выращенный на высоте 2000 метров над уровнем моря, что, очевидно, является экстремальным условием для растения.

Литература

1. S.M. Abdel-Aziez, W.E. Eweda, M.G.Z. Girgis, B.F. Abdel Ghany Improving the productivity and quality of black cumin (*Nigella sativa*) by using *Azotobacter* as N2 biofertilizer // *Annals of Agricultural Sciences*, Vol. 59, Issue. 1, 2014, pp 95–108.
2. S. Gharby, H. Harhar, D. Guillaume, A. Roudani, S. Boulbaroud, M. Ibrahim, M. Ahmad, S. Sultana, T. Ben Hadda, I. Chafchaoui-Moussaoui, Z. Charrouf Chemical investigation of *Nigella sativa* L. seed oil produced in Morocco // *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences* Vol. 14, Issue 2, 2015, pp. 172–177.
3. S.M. Seyyedi, P.R. Moghaddam, M. Khajeh-Hosseini, H. Shahandeh Influence of phosphorus and soil amendments on black seed (*Nigella sativa* L.) oil yield and nutrient uptake // *Industrial Crops and Products* Vol. 77, 2015, pp. 167–174.
4. A.M. Aliev, G.K. Radjabov, A.M. Musaev Dynamics of supercritical extraction of biological active substances from the *Juniperus communis* var. *saxatillis* // *The Journal of Supercritical Fluids*, 2015, Vol. 102, pp 66-72.
5. A.M. Aliev, G.K. Radjabov, G.V Stepanov Composition of extract of the *Juniperus oblonga* m. Bieb. fruits obtained by supercritical CO₂ extraction // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2013. Т. 7. № 7. С. 795-801.
6. Z. Gholamnezhad, S. Havakhah, M.H. Boskabady Preclinical and clinical effects of *Nigella sativa* and its constituent, thymoquinone: A review // *Journal of Ethnopharmacology* Vol. 190, 2016, pp 372–386.

ORY-1

DEPENDENCE OF COMPONENT COMPOSITION OF *NIGELLA SATIVA* L. SUPERCRITICAL CO₂ EXTRACT ON SOIL-CLIMATIC CONDITIONS

Aliev A.M.^{1,2}, Abdulagatov I.M.^{1,3}, Gadzhiev M.I.³, Habibov A.D.²

¹*Institute of Physics DSC RAS, Dagestan*

²*Mountain Botanical Garden DSC RAS, Dagestan*

³*Dagestan State University, Dagestan*

aslan4848@yahoo.com

The discrepancies in analysis data of a component composition and in the quantitative yield of the supercritical CO₂ (SC CO₂) extracts from plant raw material, gathered under different soil-climatic conditions, are frequent in the literature [1-3]. For the purpose of elucidating this problem, we cultivated black cumin (*Nigella Sativa* L.) in mountain experimental gardens at a height of 0, 1100, 1750, 2000 meters above sea level under similar treatment. Black cumin cultivated in Al-Kasim region of Saudi Arabia was obtained for comparison. The gathered material was dried in the shade at 30°C for 10 days up to 8 % of moisture. The prepared material was grinded up to 0.3-0.5 mm. After that, the SC CO₂ extracts were obtained at the pressure of 30 MPa and the temperature of 40 °C. The extraction time was 2 hours with SC CO₂ flow rate of 1.5 kg/h. The given parameters provided a full extraction. Next, a component composition of obtained extracts was determined using a chromat-mass-spectrometer Shimadzu GCMS-QP2010 Plus [4, 5]. The data on a total yield and the content of thymoquinone, ground substance for *Nigella Sativa* L., in SC CO₂-extract are shown in Table 1. Thymoquinone is antitumor, antibacterial antioxidant of black cumin oil [6]. The experimental measurements indicate that the higher a black cumin cultivation region above sea level, the higher the content of lipophilic substances in it. The inverse dependence is observed in thymoquinone content.

Table 1. The quantitative yield and content of thymoquinone in *Nigella Sativa L.* SC CO₂-extracts (P = 30 MPa, t = 40°C) depending on a cultivation region.

Cultivation region	Height above sea level, m	Yield, (%)	Thymoquinone content, (%)
Al-Kasim (Saudi Arabia)	0	19.796	46.03
Makhachkala (Daghestan, Russia)	0	19.220	46.35
Tsudakhar (Daghestan, Russia)	1100	21.778	45.53
Gunib (Daghestan, Russia)	1750	21.835	43.31
Gakvari (Daghestan, Russia)	2000	17.017	32.83

The sample extracted from a plant material gathered at a height of 2000 meters above sea level is out of common regularity that is evidently the extreme condition for the plant.

REFERENCES

1. S.M. Abdel-Aziez, W.E. Eweda, M.G.Z. Girgis, B.F. Abdel Ghany Improving the productivity and quality of black cumin (*Nigella sativa*) by using Azotobacter as N₂ biofertilizer // Annals of Agricultural Sciences, Vol. 59, Issue. 1, 2014, pp 95–108.
2. S. Gharby, H. Harhar, D. Guillaume, A. Roudani, S. Boulbaroud, M. Ibrahim, M. Ahmad, S. Sultana, T. Ben Hadda, I. Chafchaoui-Moussaoui, Z. Charrouf Chemical investigation of *Nigella sativa L.* seed oil produced in Morocco // Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences Vol. 14, Issue 2, 2015, pp. 172–177.
3. S.M. Seyyedi, P.R. Moghaddam, M. Khajeh-Hosseini, H. Shahandeh Influence of phosphorus and soil amendments on black seed (*Nigella sativa L.*) oil yield and nutrient uptake // Industrial Crops and Products Vol. 77, 2015, pp. 167–174.
4. A.M. Aliev, G.K. Radjabov, A.M. Musaev Dynamics of supercritical extraction of biological active substances from the *Juniperus communis var. saxatillis* // The Journal of Supercritical Fluids, 2015, Vol. 102, pp 66-72.
5. A.M. Aliev, G.K. Radjabov, G.V. Stepanov Composition of extract of the *Juniperus oblonga m. Bieb.* fruits obtained by supercritical CO₂ extraction // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2013. T. 7. № 7. C. 795-801.
6. Z. Gholamnezhad, S. Havakhah, M.H. Boskabady Preclinical and clinical effects of *Nigella sativa* and its constituent, thymoquinone: A review // Journal of Ethnopharmacology Vol. 190, 2016, pp 372–386.

УДМ-2

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СКФ- СИНТЕЗИРУЕМЫХ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ПОЛИЛАКТИДНЫХ МАТРИЦ

Ювченко С.А., Самойлов Л.В., Зимняков Д.А.

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

yuv-sergej@yandex.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований структуры высокопористых полимерных матриц, получаемых путем вспенивания растворов полилактидов в субкритическом/сверхкритическом диоксиде углерода в результате сброса давления в реакторе по заданным сценариям. Получаемые образцы анализировались с использованием оптической микроскопии и оптической когерентной томографии (ОКТ). Кроме того, с использованием спекл-коррелометрии полного поля проведены экспериментальные исследования особенностей динамики формирования структуры в зависимости от начальных условий (давления и температуры в реакторе) и применяемого сценария сброса давления. Рис. 1 иллюстрирует существенное влияние начальных условий процесса вспенивания на структуру синтезируемых матриц, характеризуемую с использованием оптической микроскопии и ОКТ. В сверхкритической области с ростом начальной температуры средний размер пор и их разброс по размерам существенно уменьшаются (изображения 1, 3 на рис. 1). Предложена экспресс-методика косвенной оценки среднего размера пор по скорости спада стохастической составляющей сигнала оптического когерентного томографа в зависимости от глубины зондирования. Методика основана на существовании взаимосвязи между транспортным коэффициентом рассеяния зондируемой высокопористой системы и характерным размером структурных элементов [1].

В результате проведенных исследований получены эмпирические зависимости структурных характеристик формируемых матриц (в частности, среднего

значения и среднеквадратичного значения отклонения от среднего диаметра формируемых пор) от параметров процесса вспенивания.

1. Zimnyakov D.A., Sina J.S., Yuvchenko, S.A., Isaeva E.A., Chekmasov S.P., Ushakova O.V., "Low-coherence interferometry as a method for assessing the transport parameters in randomly inhomogeneous media," Quantum Electronics, V. 44 (1), P. 59-64 (2014).

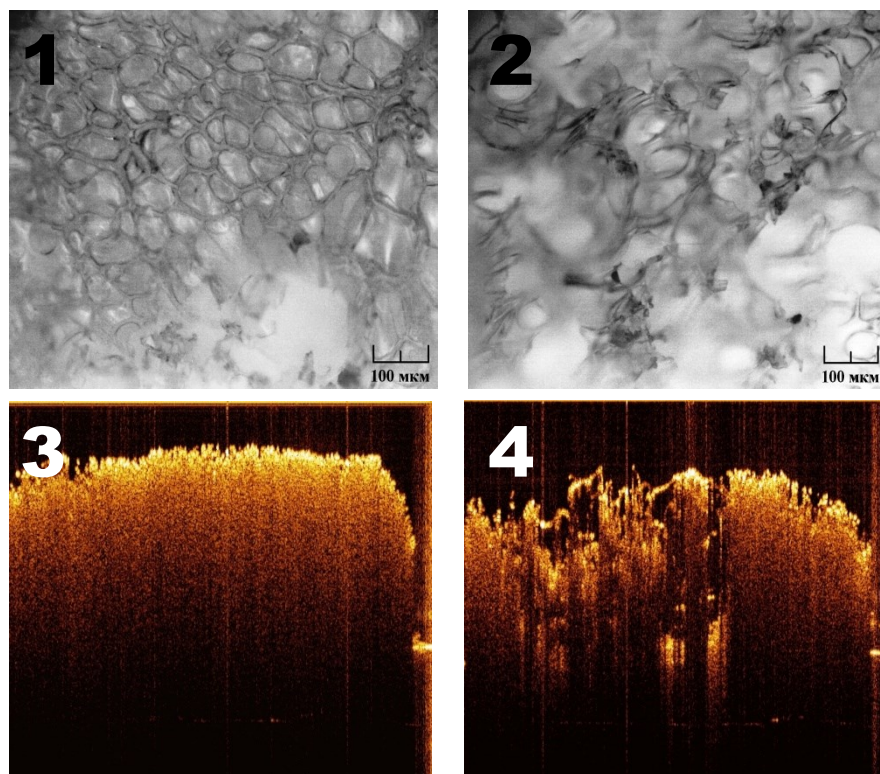


Рис. 1. Микроскопические (1, 2) и ОКТ (3, 4) изображения структуры формируемых матриц. Начальные параметры процесса вспенивания: 1, 3 – температура 315.05 К, давление $1.206 \cdot 10^7$ Па; 2, 4 – температура 303.85.05 К, давление $1.07 \cdot 10^7$ Па.

ORY-2

PECULIARITIES OF STRUCTURE FORMATION OF SCF-SYNTHESIZED HIGH-POROUS POLYLACTIDE MATRICES

Yuvchenko S.A., Samoilov L.V., Zimnyakov D.A.

Yury Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov

yuv-sergej@yandex.ru

We present the results of experimental study of the structure of high-porous polymeric matrices obtained using the foaming of the polylactide solutions in the subcritical/supercritical carbon dioxide in the course of the reactor depressurization. Various depressurization scenarios were applied during the experimental study. The obtained samples were analyzed using the optical microscopy and optical coherence tomography (OCT). Besides, the dynamics of structure formation was experimentally studied using the full-field speckle correlometry in the dependence on the initial conditions (the temperature and pressure in the reactor) and the applied depressurization scenario. Figure 1 illustrates the sufficient influence of the initial conditions of the foaming on the structure of synthesized matrices characterized using the optical microscopy and optical coherence tomography. In the supercritical domain, the increasing initial temperature causes the significant decrease in the average size of pores and the variance of their sizes (panels 1 and 3 in Figure 1). It was proposed the technique for rapid indirect estimates of the average size of pores based on the decay analysis of the stochastic component of OCT signal in the dependence on the probing depth. The relationship between the reduced scattering coefficient of the probed high-porous system and the characteristic size of structure-forming elements is the key point of this technique [1].

The provided experimental study was resulted in the empirical dependencies of the structure properties of synthesized matrices (in particular, the average value and the variance of the pore sizes) on the foaming parameters.

1. Zimnyakov D.A., Sina J.S., Yuvchenko, S.A., Isaeva E.A., Chekmasov S.P., Ushakova O.V., "Low-coherence interferometry as a method for assessing the transport parameters in randomly inhomogeneous media," *Quantum Electronics*, V. 44 (1), P. 59-64 (2014).

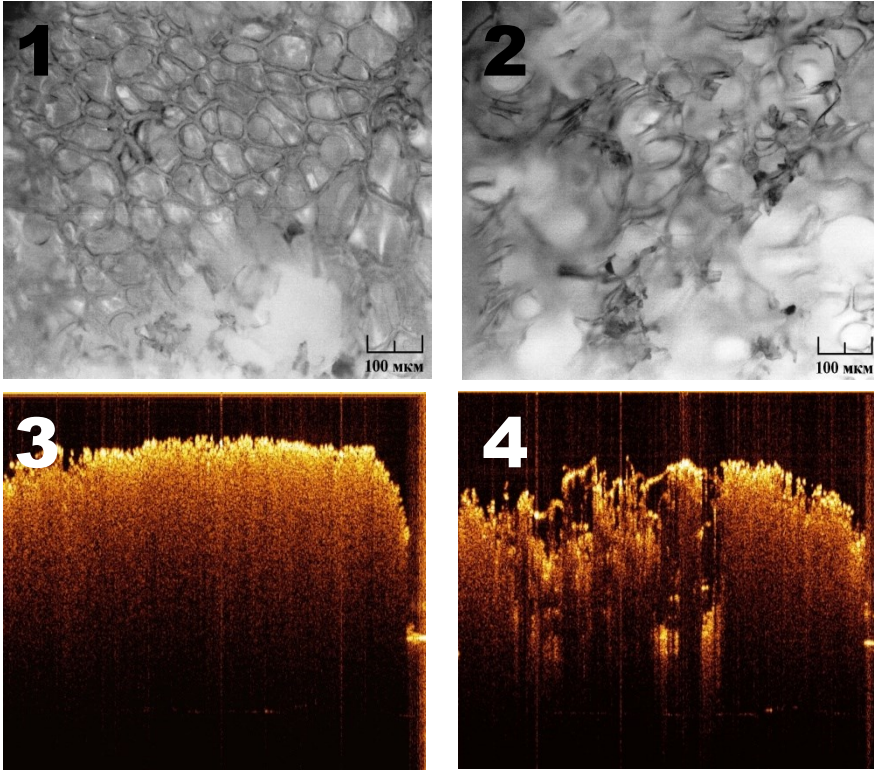


Figure 1. Microscopic (1, 2) and OCT (3, 4) images of the structure of synthesized matrices. The initial conditions of the foaming: 1, 3 – the temperature is 315.05 K, the pressure is $1.206 \cdot 10^7$ Pa; 2, 4 – the temperature is 303.85.05 K, the pressure is $1.07 \cdot 10^7$ Pa.

УДМ-3

**СКФ ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР,
СОДЕРЖАЩИХ СПИНОВЫЕ ЗОНДЫ**

Иванова Т.А.¹, Голубева Е.Н.¹, Чумакова Н.А.¹, Тимашев П.С.²,

Воробьева Н.Н.², Баграташвили В.Н.²

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

²*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва*

Tatianaivanovamsu@gmail.com

Пористые биоразлагаемые полимеры являются перспективными материалами для изготовления временных протезов различных тканей и органов (матриков). По мере деградации материала матрикс замещается собственными тканями организма, постепенно прорастающими сквозь поры полимера. Для предотвращения воспалительных процессов и стимуляции роста тканей в полимерную матрицу могут быть добавлены биологические активные вещества. Вспенивание полимеров с использованием ск-СО₂ является перспективной и экологически чистой технологией получения таких материалов.

Настоящая работа посвящена разработке методики получения и характеристики матриков на основе D,L-полилактида с одновременной импрегнацией биологически активными веществами в среде сверхкритического СО₂. Для диагностики распределения допантов в матрице полимера, их подвижности, для определения кинетических закономерностей деградации матриков был использован метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в варианте методики спинового зонда. В качестве спинового зонда использовали стабильный нитроксильный радикал ТЕМПОН (2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксил).

В результате проведенных экспериментов были найдены условия проведения сверхкритического вспенивания, приводящие к получению образцов с проходимыми порами, характеризующихся равномерным макроскопическим распределением парамагнитного вещества. Согласно данным ЭПР локальное концентрирование допанта в полимерных матрицах отсутствует. Оценена скорость деградации полимерных матриков в среде фосфатного буфера (рН=7,4).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 16-03-00333, 17-02-00445).

ORY-3

SCF FORMATION OF POROUS POLYMERIC STRUCTURES, CONTAINING SPIN PROBES

Ivanova T.A.¹, Golubeva E.N.¹, Chumakova N.A.¹, Timashev P.S.²,
Vorobieva N.N.², Bagratashvili V.N.²

¹ *Lomonosov Moscow State University, Chemical Department, Moscow*

² *FSRC "Crystallography and Photonics", RAS, Moscow*

Tatianaivanovamsu@gmail.com

Porous biodegradable polymers are perspective materials for manufacturing temporary prostheses of various tissues and organs (matrixes). As the matrix material degrades, it is replaced by the body's own tissues, which gradually grow through the pores of the polymer. To prevent inflammation and stimulate the growth of the tissues, biological active substances can be added to the polymer matrix. The foaming of polymers using scCO₂ is a promising and environmentally friendly technology for the production of such materials.

The present work is devoted to the development of technique for obtaining matrixes based on D, L-poly lactide with simultaneous impregnation with biologically active substances in scCO₂. To diagnose the distribution of dopants in polymer matrix, their mobility, to determine kinetic patterns of matrix degradation, the electron paramagnetic resonance (EPR) spin probe technique was used. The stable nitroxide radical TEMPON (2,2,6,6-tetramethyl-4-oxo-piperidine-1-oxyl) was used as a spin probe.

As a result of the experiments, the conditions for carrying out supercritical foaming, leading to the formation of matrixes with permeable pores characterized by a uniform macroscopic distribution of the paramagnetic molecules were found. According to the EPR data, there was no local concentrating of the dopant in the polymer. The degradation rate of the matrixes in phosphate buffer (pH = 7.4) was estimated.

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grants 16-03-00333, 17-02-00445).

УДМ-4

**ГЕТЕРОГЕННЫЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ
ПОРФИРИНОВ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА СОПОЛИМЕРЫ
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА
УГЛЕРОДА**

Шершнев И.В., Савко М.А., Соловьева А.Б.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

shershnev.ilya@gmail.com

В среде сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂) осуществлена иммобилизация фторзамещенных тетрафенилпорфиринов (ФТФП) на сополимеры тетрафторэтилена - фторопласта Ф-42 и сульфокатионитового перфторированного сополимера МФ-4СК. Изучено влияние условий иммобилизации (температура и давление СК-СО₂, время реакции, присутствие соразтворителей) и структуры полимера-носителя на содержание порфиринов в полимере. Показано, что полученные порфиринсодержащие системы обладают фотосенсибилизирующей активностью в процессах окисления антрацена и холестерина. При этом химической и функциональной стабильностью в условиях фотоокисления обладают лишь системы на основе сополимера МФ-4СК, что обуславливается ионным обменом – образованием протонированной формы порфиринов и её взаимодействием с SO₃⁻ группировками сополимера, препятствующим вымыванию ФТФП из матрицы. Показано, что константа скорости фотоокисления антрацена в среде СК-СО₂ в присутствии систем, содержащих фторзамещенные тетрафенилпорфирины, иммобилизованные на МФ-4СК, экстремально зависит от содержания порфирина и от толщины полимерного носителя. На примере реакции окисления триптофана в водной среде показано, что такие гетерогенные фотосенсибилизаторы обладают высокой эффективностью, сравнимой с активностью водорастворимых порфиринсодержащих катализаторов в окислении биологически активных субстратов. При этом в условиях облучения стабильность иммобилизованных ФТФП существенно превышает устойчивость растворимых ФТФП. Это

позволяет многократно использовать иммобилизованные ФТФП в реакциях фотоокисления в водной среде практически без потери активности.

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект 16-13-10295 (исследование эффективности полученных систем в фотогенерации синглетного кислорода в разных средах) и РФФИ (иммобилизация порфиринов на полимерных носителях в среде СК-СО₂) грант 16-32-00557.

ORY-4

**HETEROGENIC PHOTOCATALYTIC SYSTEMS BASED ON
PORPHYRINES IMMOBILIZED ON TETRAFLUOROETHYLENE
COPOLYMERS IN THE MEDIUM OF SUPERCRITICAL CARBON
DIOXIDE**

Shershnev I.V., Savko M.A., Solovieva A.B.

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

[*shershnev.ilya@gmail.com*](mailto:shershnev.ilya@gmail.com)

Fluorinesubstituted tetraphenylporphyrins (FTPP) were immobilized in supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) media into copolymers of tetrafluoroethylene - fluoroplastic F-42 and sulfocationic perfluorinated copolymer MF-4SK. The effect of immobilization conditions (temperature and pressure of SC-CO₂, reaction time, presence of co-solvents) and the structure of the polymer-carrier on the content of porphyrins in the polymer were studied. It was shown that the resulting porphyrin-containing systems had photosensitizing activity in the processes of anthracene and cholesterol oxidation. At the same time, only systems based on the copolymer MF-4SK had chemical and functional stability under photooxidation conditions, which was caused by ion exchange - the formation of the protonated form of porphyrins and its interaction with the SO₃⁻ copolymer groups, which prevented the washing out of the FTTP from the matrix. It was shown that the rate constant of the anthracene photooxidation in the SC-CO₂ medium in the presence of systems containing fluorinesubstituted tetraphenylporphyrins immobilized on MF-4SC was dependent extremely on the content of porphyrin and on the thickness of the polymer carrier. The reaction of tryptophan oxidation in an aqueous medium as an example illustrated what that such heterogeneous photosensitizers had a high efficiency comparable to the activity of water-soluble porphyrin-containing catalysts in the oxidation of biologically active substrates. At the same time, the stability of the immobilized FTTP significantly exceeds the stability of soluble FTTP under the irradiation conditions. This makes it possible to repeatedly use immobilized FTTP in photooxidation reactions in an aqueous medium with practically no loss of activity.

This work was supported by Russian Science Foundation (RSF) - project 16-13-10295 (efficacy study of obtained systems in singlet oxygen photogeneration in various media) and the Russian Foundation for Basic Research (RFBR) - project 16-32-00557 (study of porphyrins immobilization on polymeric carriers in SC-CO₂ environment).

УДМ-5

НОВЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА И ХИТОЗАНА

Вальчук Н.А.¹, Бровко О.С.¹, Паламарчук И.А.¹, Бойцова Т.А.¹,

Боголицын К.Г.^{1,2}, Ивахнов А.Д.², Чухчин Д.Г.²

¹*Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН,
Архангельск*

²*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
Архангельск*

valchuk.natalia@mail.ru

Органические аэрогели представляют собой новый класс высокопористых веществ, полученных путем сверхкритической сушки гелей. Такие вещества обладают уникальными характеристиками: низкая плотность, высокие значения удельной поверхности и регулируемая мезопористая структура, благодаря чему они могут использоваться в широком диапазоне применений, в том числе в качестве сенсоров, носителей для катализаторов или лекарственных веществ.

Одной из ключевых стадий при получении органических аэрогелей является удаление растворителя из сформированного на предыдущем этапе гидрогеля, поскольку наличие даже незначительного количества воды в порах геля может привести к повреждению структуры в процессе сверхкритической сушки.

Таким образом, целью настоящей работы являлось изучение условий замены растворителя и влияния параметров последующей сверхкритической сушки органических аэрогелей на основе альгината натрия и хитозана в среде сверхкритического диоксида углерода для оптимизации данного процесса.

В результате проведенного исследования предложен новый подход для замены воды органическим растворителем непосредственно в ячейке автоклава перед стадией сверхкритической сушки, что позволяет существенно сократить время синтеза по сравнению с традиционным методом пошагового замещения воды. Подобраны оптимальные параметры проведения процесса сушки органических

аэрогелей (давление, температура в сверхкритическом реакторе, а также расход сверхкритического диоксида углерода).

Полученные аэрогели на основе альгината натрия и хитозана представляют собой высокопористый наноструктурированный материал с площадью поверхности до 600 г/м². Благодаря природному происхождению и развитой мезопористой структуре полученные органические аэрогели могут найти применение в медицине, биохимии, экологии в качестве перспективных абсорбентов и носителей лекарственных средств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ФАНО России в рамках проекта № 0410-2014-0029 «Физико-химические основы изучения основных закономерностей фундаментального цикла «строение – функциональная природа – свойства» природных матриц арктических экосистем» и с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (САФУ) при финансовой поддержке Минобрнауки РФ» и оборудования ЦКП НО «КТ РФ в области экологической безопасности Арктики» (ФИЦКИА РАН).

ORY-5

A NEW APPROACH FOR SYNTHESIZING THE AEROGELS BASED ON ALGINATE AND CHITOSAN

Valchuk N.A.¹, Brovko O.S.¹, Palamarchuk I.A.¹, Boytsova T.A.¹,

Bogolitsyn K.G.^{1,2}, Ivakhnov A.D.², Chukhchin D.G.²

¹*Federal Center for Integrated Arctic Research of the Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk*

²*Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk*

valchuk.natalia@mail.ru

Organic aerogels are the new class of highly porous substances obtained by supercritical drying of gels. Such substances have unique characteristics such as low density, high specific surface and adjustable mesoporous structure, so they can be used in a wide range of applications, including sensors, carriers for catalysts or drugs. One of the most important stage in obtaining the organic aerogels is the removal of the solvent from the hydrogel formed in the previous stage, since the presence of even a small amount of water in the pores of the gel can lead to damage to the structure during the supercritical drying.

Thus, the aim of this work was to study the conditions for the replacement of the solvent and the effect of the parameters of the subsequent supercritical drying of organic aerogels based on sodium alginate and chitosan in a supercritical carbon dioxide.

As a result of the research, the new approach is proposed for replacing water with an organic solvent directly in the autoclave cell before the supercritical drying stage, which allows to significantly reduce the synthesis time in comparison with the traditional method of step-by-step replacement of water. The optimal parameters for drying the organic aerogels (pressure, temperature, and supercritical carbon dioxide consumption) were selected.

The obtained ariegels based on sodium alginate and chitosan are a highly porous nanostructured material with a surface area of up to 600 g m⁻². Due to the natural origin and developed mesoporous structure, the obtained organic aerogels can be

used in medicine, biochemistry, ecology as promising absorbents and carriers of medicines.

This research was funded from FASO of Russia under the project agreement № 0410-2014-0029 “Physico-chemical basis for studying of main regularities of the fundamental cycle “structure - functional nature – properties” of natural polymer matrices of arctic ecosystems”. We used the equipment CCU SE «Arctic» (Northern (Arctic) Federal University) and the equipment of CCU SE CT RF-Arctic (FCIARctic of Ural Division of Russian Academy of Sciences)

**ОСОБЕННОСТИ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИЛАКТИДА
МОНОМЕТАКРИЛОВЫМ ЭФИРОМ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В СРЕДЕ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

Васильева О.О.², Глаголев Н.Н.¹, Минаев Н.В.³, Шашкова В.Т.¹,

Матвеева И.А.¹, Тимашев П.С.³, Соловьева А.Б.¹

¹*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва*

²*Московский физико-технический институт (государственный университет),
Долгопрудный*

³*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва*

milestone421@yandex.ru

Проблема модификации полимеров и сополимеров эфиров молочной кислоты в последние годы становится особенно важной в связи с развитием регенеративной тканевой инженерии, когда для восстановления твердых и мягких тканей используются пространственно-сшитые матрицы на основе биорезорбируемых полимеров, прежде всего, полилактидов (ПЛА). Для улучшения ряда физико-механических характеристик ПЛА может оказаться перспективной химическая модификация концевых функциональных групп полилактидов с введением полимеризационно-способных группировок, что позволит также получать имплантаты на основе таких полимеров методом лазерной стереолитографии. Однако практические работы в этом направлении сдерживает малая реакционная способность концевых (гидроксильных и карбоксильных) групп в полиэфирах [1,2].

В данной работе в среде сверхкритического CO₂ осуществлена одностадийная модификация полилактида с получением метакрилатных производных ПЛА. Реакция проходит через образование промежуточного уретанового производного ПЛА, образующегося при взаимодействии концевых гидроксильных групп полимера с диизоцианатами. Показано, что изменяя соотношения исходных реагентов, можно менять степень сшивки и плотность материала, получаемого фотополимеризацией неопределенных связей в олигомерных фрагментах модифицированного ПЛА, что позволяет получить

нетоксичный биосовместимый материал, перспективный для изготовления имплантатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №16-15-00042).

1. Shashkova V.T., Matveeva I.A., Glagolev N.N. etc. *Mendeleev Commun.*, 2016, **26**, 418-420

2. Шашкова В.Т., Матвеева И.А., Глаголев Н.Н. и др. *ЖФХ*, 2016, т.90, №10, с.1452-1457

ORY-6

PARTICULARITY OF POLYLACTIDE MODIFICATION BY ETHYLENE GLYCOL MONOMETHYL ETHER IN MEDIUM OF SUPERFLUID CARBON DIOXYDE

Vasilieva O.O.², Glagolev N.N.¹, Minaev N.V.³, Shashkova V.T.¹, Matveeva I.A.¹,
Timashov P.S.³, Solovieva A.B.¹

¹*Semenov Institute of Chemical Physics, Moscow*

²*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny*

³*FSRC "Crystallography and Photonics", RAS, Moscow*

milestone421@yandex.ru

In recent years the problem of modification of polymers and copolymers of lactic acid esters begins to be more important because of the development of regenerative tissue engineering. In this case the cross-linked matrix made from bioresorbable polymer is used for recovery of soft and hard tissues. Generally poly lactides are used for these goals. Chemical modification of poly lactides terminal functional groups by polymerized arrangements seems to be promising ways to control a change in stress-related properties of bio-degradable materials based on poly lactides (PLA). It allows to obtain implants by laser stereolithography. However practical work in this direction is delayed because of the low reactivity of terminal (hydroxyl and carboxyl) groups in polyesters [1, 2].

Thus single stage modification of poly lactide with getting of PLA methacrylic derivatives is accomplished in medium of superfluid carbon dioxide. Reaction involves intermediate stage of formation of PLA urethane derivative, which is formed when terminal hydroxyl groups of PLA interact with isophorone diisocyanate. It is possible to change degree of cross-link and density of material is obtained with help of photocrosslinking of unsaturated links in modified PLA by changing ratio of initial components. It allows to obtain nontoxic biocompatible material which is advanced for implant production.

Work is fulfilled with support of Russian Science Foundation (grant № 16-15-00042).

1. Shashkova V.T., Matveeva I.A., Glagolev N.N. etc. Mendeleev Commun., 2016, **26**, 418-420
2. Шашкова В.Т., Матвеева И.А., Глаголев Н.Н. и др. ЖФХ, 2016, т.90, №10, с.1452-1457

**ВЛИЯНИЕ ТИПА И КОНЦЕНТРАЦИИ СОРАСТВОРИТЕЛЯ НА
ПАРАМЕТРЫ УДЕРЖИВАНИЯ МЕТОКСИПСОРАЛЕНОВ В
УСЛОВИЯХ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Костенко М.О.^{1,2}, Покровский О.И.², Паренаго О.О.^{1,2}, Лунин В.В.^{1,2}

¹*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва*

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

prchem@yandex.ru

В последнее время колоночная сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ) приобретает всё более широкую популярность и в некоторых случаях рассматривается как наилучший метод разделения смесей. Благодаря низкой вязкости и высоким коэффициентам диффузии флюидов СФХ позволяет использовать более высокие скорости потока подвижной фазы, что ведет к увеличению скорости анализа по сравнению с высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ) без потери эффективности разделения [1].

Чаще всего в СФХ в качестве основного элюента применяют диоксид углерода. Молекула CO_2 линейна и не обладает дипольным моментом, элюирующая способность этого флюида сходна с таковой у гептана, который часто применяется в нормально-фазовой ВЭЖХ. Для элюирования нелетучих соединений в СФХ применяют различные полярные соразтворители (низшие одноатомные спирты, ацетонитрил и т.д.), обычно в количествах от 0.1 до 50%. При этом введение таких органических добавок комплексно влияет на хроматографическую систему в целом. С одной стороны, изменяется растворяющая способность флюида по отношению к анализу, а также его плотность. С другой стороны, соразтворитель из подвижной фазы может адсорбироваться на поверхности стационарной фазы и тем самым проводить её динамическую модификацию. В общем случае добавки соразтворителей могут влиять на ряд хроматографических параметров весьма сложным, не всегда понятным образом [1 - 3].

В данной работе исследовалось влияние типа и количества соразтворителя на параметры удерживания трёх метокси- замещенных псоралена (5-

метоксипсорален (5-MOP), 8-метоксипсорален (8-MOP), и 5,8-диметоксипсорален (5,8-diMOP) в условиях СФХ.

Исследования проводились на хроматографе Acquity UPC² (Waters Corp, США). В качестве стационарных фаз выступали следующие колонки торговой марки ACQUITY UPC²: Torus DEA, Torus 2-PIС, Torus 1-AA, Torus DIOL, VEN, VEN 2-EP (Waters Corp, США). Основным компонентом подвижной фазы был диоксид углерода, модифицированный одним из следующих растворителей: метанол, пропанол-2 и ацетонитрил.

Детектирование веществ проводилось спектрофотометрически на длине волны 254 нм. Скорость потока подвижной фазы во всех опытах была равной 1 мл/мин, температура колонки – 40°C, выходное давление – 120 бар.

Скрининг выбранных колонок проводился в областях концентраций соразтворителя в подвижной фазе от 0.2 до 10 %. Время удерживания индивидуальных веществ определяли по максимуму пика, все измерения повторялись не менее трёх раз, после чего усреднялись. Полученные данные обрабатывались и для удобства восприятия выражались в виде зависимости $\ln(k)$ - y , где k – фактор удерживания, а y – объемная доля соразтворителя в подвижной фазе.

Порядок элюирования выбранных соединений зависит не только от стационарной фазы и типа соразтворителя, но и от его концентрации в подвижной фазе. Изменение объемной доли органического модификатора в элюенте приводит к инверсии удерживания выбранных аналитов. Это явление может быть вызвано различными факторами, одним из которых, вероятно, служит динамическая модификация поверхности адсорбента полярными соразтворителями из подвижной фазы. С увеличением концентрации модификатора, увеличивается степень заполнения адсорбционных центров стационарной фазы его молекулами, что в свою очередь может приводить к изменению механизма удерживания.

На рисунках 1 и 2 приведены зависимости $\ln(k)$ от y для трёх метоксипсораленов полученные на колонке ACQUITY UPC² Torus 2-PIС. Известно, что для обращенно-фазной ВЭЖХ, являющейся частным случаем

распределительной хроматографии, зависимости рода $\ln(k)$ от y близки к линейным. Условно, кривые на рис. 1 можно разделить на 2 части: первая – нелинейная, и вторая – линейная. Таким образом, можно сделать предположение о реализации смешанного адсорбционно-распределительного механизма удерживания при небольших долях метанола в подвижной фазе, переходящего в преимущественно распределительный механизм при модификации поверхности адсорбента достаточным количеством соразтворителя.

В то же время, кривые, полученные в случае использования ацетонитрила в качестве органического модификатора (рис. 2), не линейны в интервале концентраций 0.2 – 10 % об. Различия между формами кривых на представленных рисунках могут объясняться только различиями свойств соразтворителей, например, полярностью молекул и способностью -ОН группы метанола быть как донором, так и акцептором водородной связи, в то время как -CN группа ацетонитрила выступает только в качестве акцептора.

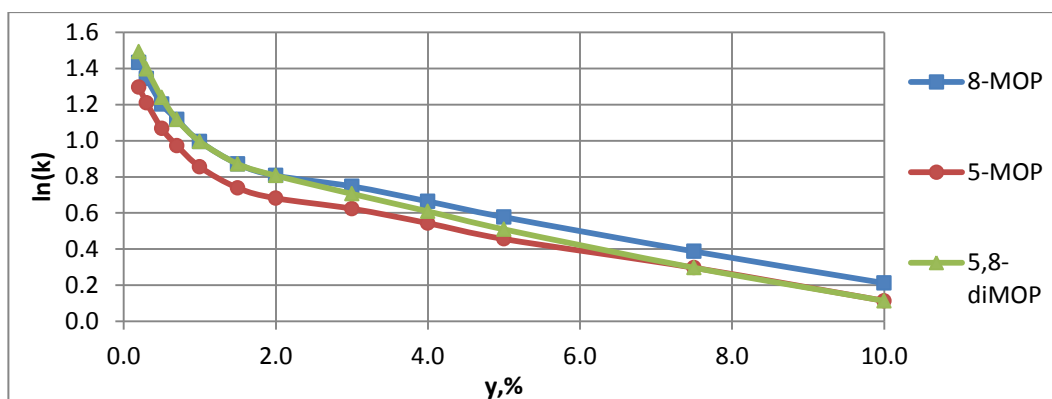


Рис. 1 – Зависимость $\ln(k)$ – y для метоксипсораленов, соразтворитель – метанол

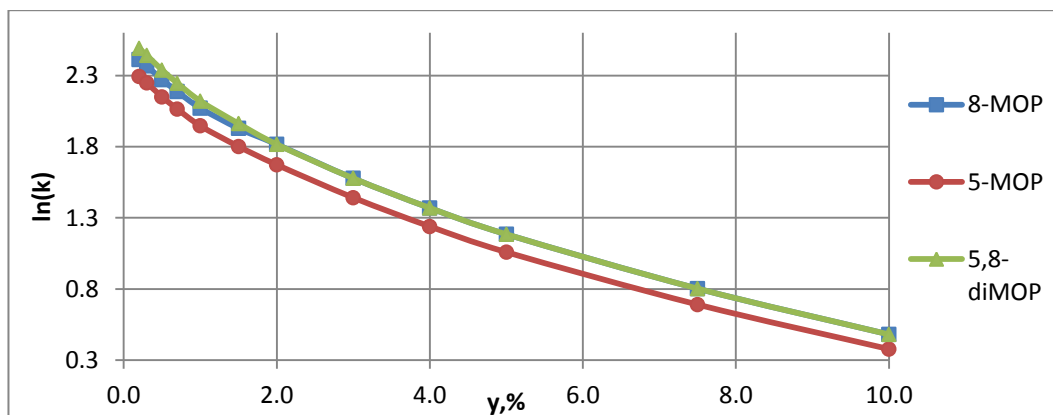


Рис. 2 – Зависимость $\ln(k) - \gamma$ для метоксипсораленов, соразтворитель – ацетонитрил

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 14-33-00017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E. Glenne et al. A closer study of methanol adsorption and its impact on solute retentions in supercritical fluid chromatography// Journal of Chromatography A. 2016. Vol. 1442. P. 129-139.
2. P. Vajda et al. Modifier adsorption in supercritical fluid chromatography onto silica surface// Journal of Chromatography A. 2013. Vol. 1305. P. 293-299.
3. E. Lesellier et al. The many faces of packed column supercritical fluid chromatography – A critical review// Journal of Chromatography A. 2015. Vol. 1382. P. 2-46.

ORY-7

**EFFECT OF CO-SOLVENT TYPE AND CONCENTRATION ON
METOXYPsorALENES RETENTION PARAMETERS IN
SUPERCRITICAL FLUID CHROMATOGRAPHY**

Kostenko M.O.^{1,2}, Pokrovskiy O.I.², Parenago O.O.^{1,2}, Lunin V.V.^{1,2}

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

²*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow*

prchem@yandex.ru

Nowadays packed column supercritical fluid chromatography (SFC) is becoming more and more popular and is considered the best separation method for some applications. Due to the low viscosity and high diffusion coefficients in fluid media SFC allows applying higher flow rate of the mobile phase, leading to increase in analysis speed compared to high performance liquid chromatography (HPLC) without loss of separation efficiency [1].

Usually the main solvent in SFC is carbon dioxide. Carbon dioxide is a nonlinear molecule with zero dipole moment; therefore, the elution strength of this fluid is similar to that of heptane, which is often used in normal-phase HPLC. Various polar co-solvents (alcohols, acetonitrile, etc.) are used for the elution of non-volatile compounds in SFC, usually in amounts of 0.1 to 50 %. Introduction of such organic additives has multiple effects on the chromatographic system. On one hand, it increases fluid's solvating power and density. On the other hand, co-solvents can adsorb onto the surface of the stationary phase and thereby modify it. In general, addition of co-solvents can affect a number of chromatographic parameters in a very complex manner, not always easily decipherable [1 - 3].

In this paper, the influence of the type and amount of co-solvent on the retention parameters of three methoxy- substituted psoralenes (5-methoxypsoralene (5-MOP), 8-methoxypsoralene (8-MOP), and 5,8-dimethoxypsoralene (5,8-diMOP) in SFC were investigated.

The studies were carried out using ACQUITY UPC² chromatograph (Waters Corp, USA). The following columns of ACQUITY UPC² trade mark were applied as

stationary phases: Torus DEA, Torus 2-PIC, Torus 1-AA, Torus DIOL, BEH, BEH 2-EP (Waters Corp, USA). The mobile phase was carbon dioxide modified with one of the following solvents: methanol, propanol-2 and acetonitrile.

Detection was conducted spectrophotometrically at a wavelength of 254 nm. The flow rate of the mobile phase in all the experiments was 1 ml / min, the column temperature was 40°C and the outlet pressure was 120 bar.

Screening of selected columns was carried out in the range of co-solvent concentration from 0.2 to 10 %. The retention time of individual substances was determined by the peak maximum; all measurements were repeated at least three times and then averaged. The obtained data were processed and, for convenience of perception, expressed in the form of $\ln(k)$ - y dependence, where k is the retention factor, and y is the volume fraction of the co-solvent in the mobile phase.

An interesting fact is that the order of elution of the selected compounds depends not only on the stationary phase and the type of co-solvent, but also on the co-solvent concentration in the mobile phase. The change in the volume fraction of the organic modifier in the eluent results in inversion of the retention of the selected analytes. This phenomenon can be caused by various factors, one of which, probably, is the dynamic modification of the adsorbent surface by polar co-solvents from the mobile phase. As the concentration of the modifier increases, the degree of adsorption centers covered with co-solvent molecules increases, which can lead to a change in the retention mechanism.

Figures 1 and 2 show the dependence of $\ln(k)$ on y for the three methoxypsoralenes obtained on the column ACQUITY UPC² Torus 2-PIC. It is known that for reversed-phase HPLC, which is a case of partition chromatography, the dependencies of type $\ln(k)$ - y are close to linearity. The curves in Fig. 1 can be divided into 2 parts: the first one is nonlinear, and the second is linear. Thus, it is possible to make an assumption that a mixed adsorption-partition mechanism of retention takes place at small fractions of methanol in the mobile phase, which then transforms into a predominantly partition mechanism when the surface of the adsorbent is modified with a sufficient amount of co-solvent.

The curves obtained with acetonitrile (Fig. 2) are not linear in the concentration range 0.2 - 10 % vol. The differences between the curves shapes in the presented figures can be explained only by the differences in the properties of co-solvents, e.g. the polarity of the molecules and the ability of the -OH group in methanol molecule to be both the donor and the acceptor of hydrogen bond, while the -CN group of acetonitrile acts only as an acceptor.

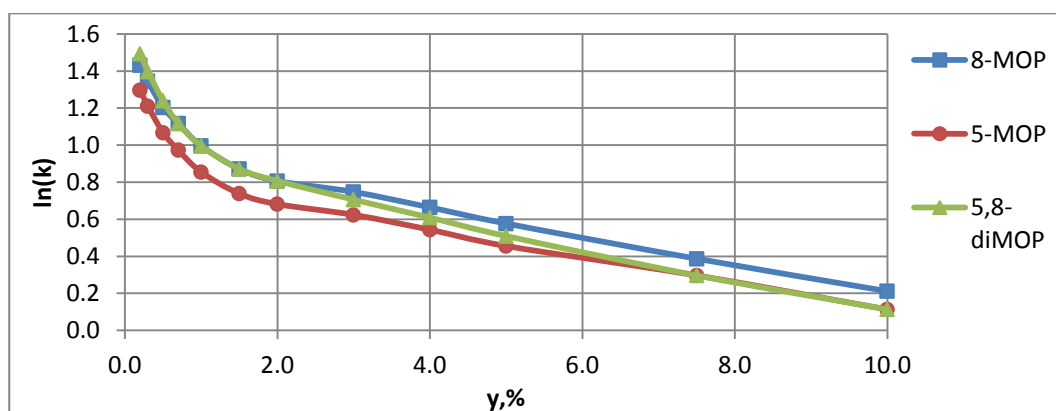


Fig. 1 – Dependences $\ln(k) - y$ of methoxypsoralenes, co-solvent – methanol

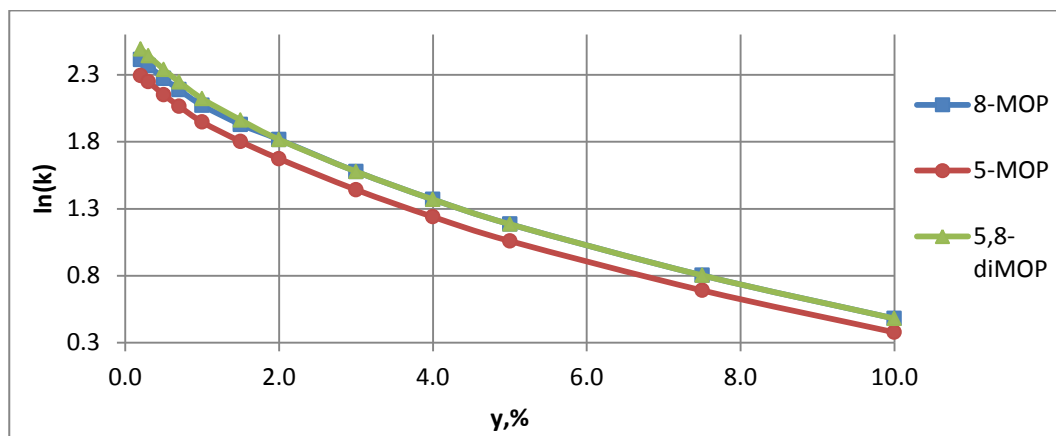


Fig. 2 – Dependences $\ln(k) - y$ of methoxypsoralenes, co-solvent – acetonitrile

Acknowledgments

The work was financially supported by Russian Scientific Foundation, grant No. 14-33-00017.

УДМ-8

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ АРКТИЧЕСКИХ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ ВИДА *FUCUS VESICULOSUS*

Дружинина А.С., Боголицын К.Г., Каплицин П.А., Овчинников Д.В.,

Паршина А.Э.

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
Архангельск

annadrzhinina27@yandex.ru

Арктические бурые водоросли вида *Fucus vesiculosus*, накапливают большое количество биологически активных соединений, таких как полифенолы (ПФ), пигменты, жирные кислоты (ЖК), аминокислоты, альгиновые кислоты, полисахариды и маннит [1]. Степень извлечения компонентов, их индивидуальный состав и активность экстрактов водорослей значительно зависят от способа экстракции. Целью данной работы является разработка способа выделения и фракционирования биологически активных веществ из арктических бурых водорослей вида *F. vesiculosus* с применением метода сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ).

СФЭ проводили в проточной системе SFE-5000 (Thar Technologies). Этерификацию ЖК осуществляли в соответствии с ГОСТ Р 514886-99, хроматографический анализ выполнялся с использованием газового хроматографа Agilent Technologies 7820A GC System Maestro. Определение содержания пигментов в экстрактах проводилось с использованием ВЭЖХ системы LC-30 "Nexera"(Shimadzu). Содержание ПФ определяли колориметрическим методом по ГОСТ ИСО 14502-1-2010 с применением реактива Folin-Ciocalteu, используя флороглюцин в качестве стандарта. Содержание альгиновых кислот и маннита было определено по ГОСТ 26185-84. Определение антиоксидантной активности проводили спектрофотометрически с реактивом ДФПГ. Результаты выражали в эквивалентах бутилгидроксианизола (ВНА).

Сверхкритический (СК) экстракт получен в следующих оптимальных условиях: фракция водорослей 0,03-0,2мм, влажность водорослей 9,1%масс, температура

80°C, давление 300 атм, время экстракции 60 мин, расход СК флюида 6 мл/мин, СК флюид – CO₂+сорастворитель, сорастворитель – этанол, расход сорастворителя 10%об. от флюида, домывающий растворитель - ацетон.

Суммарный выход основных компонентов СФЭ представлен в таблице 1. Примечательно, что выход ЖК составляет 215%отн от их количества в исходной водоросли. По всей видимости, при данных условиях экстракции растворимость ЖК значительно выше, чем при экстракции органическими растворителями.

Таблица 1 - характеристика состава СКФ экстракта водоросли *F. vesiculosus**

Компонент	Содержание в исходной водоросли, мг/г	Выход от массы водоросли, мг/г	Выход от исх. содержания, %отн
Жирные кислоты	10,2	21,9	214,8
Полифенолы	142	20,2	14,2
Маннит	71,0	7,2	10,2
Хлорофилл	0,2	0,01	5,0
Каротиноиды	0,06	0,03	48,8
Феофетин	-	2,2	-

*-выход экстракта составляет 6,4%масс от абсолютно сухой массы водоросли

Нами предложен способ разделения экстракта, основанный на различиях растворимости компонентов СФЭ в ацетоне и этаноле при различных температурах, в результате которого образуется три фракции. Состав фракций представлен в таблице 2.

Таблица 2 - состав фракций СК экстракта *Fucus vesiculosus*

Фракция экстракта	Выход, % абс от массы водоросли	Доля компонентов в фракциях СК экстракта, %отн						АОА*, ммольэкв ВНА/ г сухих веществ в экстракте
		ЖК	Маннит	Поли-фенолы	Хлоро-филл	Кароти-ноиды	Фео-фетин	
Фракция I	1,09	76,6	13,6	1,7	0,0	0,1	9,1	0,03
Фракция II	1,98	40,1	16,4	4,2	0,1	0,1	3,9	0,35
Фракция III	3,33	16,5	7,7	64,3	0,0	0,0	0,1	3,71

* - антиоксидантная активность

Основными компонентами фракций I и II являются ЖК, в то время как фракция III обогащена полифенольными соединениями, которые обуславливают высокую антиоксидантную активность фракции.

Таким образом, разработан способ выделения и фракционирования липидно-пигментного комплекса арктических бурых водорослей с использованием метода СФЭ. Превалирующими компонентами фракций являются ЖК (15-76%масс), пигменты (0-9%масс) и полифенолы (2-64%масс).

Научно-исследовательская работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ № 4.3273.2017/ПЧ с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В.Ломоносова при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. При поддержке гранта министерства образования и науки Российской Федерации №16-33-00243.

Список литературы:

1. Боголицын К.Г., Каплицин П.А., Ульяновский Н.В., Пронина О.А. Комплексное исследование химического состава бурых водорослей Белого моря // Химия растительного сырья. 2012. №4. С.153-160.

ORY-8

SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION OF ARCTIC BROWN ALGAE SPECIES *FUCUS VESICULOSUS*

Druzhinina A.S., Bogolitsyn K.G., Kaplitsin P.A., Ovchinnikov D.V., Parshina A.E.

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk

annadrushinina27@yandex.ru

Arctic brown algae of the species *Fucus vesiculosus*, accumulate a large number of biologically active compounds, such as polyphenols (PF), pigments, fatty acids (FA), amino acids, alginic acids, polysaccharides and mannitol [1]. The degree of extraction of components, their individual composition and activity of algae extracts depend significantly on the extraction method. The aim of this work is to develop a method for the isolation and fractionation of biologically active substances from arctic brown algae of the species *F. vesiculosus* using the method of supercritical fluid extraction (SFE).

SFE was carried out in a flow system SFE-5000 (Thar Technologies). The esterification of the FA was carried out in accordance with GOST R 514886-99, the chromatographic analysis was performed using an Agilent Technologies 7820A GC System Maestro gas chromatograph. Determination of pigment content in the extracts was carried out using HPLC system LC-30 "Nexera" (Shimadzu). The content of PF was determined by the colorimetric method in accordance with GOST ISO 14502-1-2010 using the Folin-Ciocalteu reagent, using phloroglucin as a standard. The content of alginic acids and mannitol was determined in accordance with GOST 26185-84. Determination of antioxidant activity was carried out spectrophotometrically with DPPH reagent. The results were expressed in equivalents of butyl hydroxy anisole (BHA).

The supercritical (SC) extract was obtained under the following optimal conditions: algae fraction 0.03-0.2 mm, algal moisture 9.1% mass, temperature 80° C, pressure 300 atm, extraction time 60 min, flow rate SC fluid 6 ml / min, SC Fluid - CO₂ + co-solvent, co-solvent - ethanol, co-solvent consumption 10% vol. from the fluid, the soaking solvent is acetone.

The total yield of the main components of the SFE is presented in Table 1. It is noteworthy that the yield of the FA is 215% of their amount in the original alga. Apparently, the solubility of FA is much higher under optimal conditions of SC extraction than with extraction with organic solvents.

Table 1 - characteristics of the composition of SCF extract of algae *F.vesiculosus**

Component	Content in the original algae, mg/g	The yield from the mass of algae, mg/g	Yield from the initial content, %
Fatty acid	10,2	21,9	214,8
Polyphenols	142	20,2	14,2
Mannitol	71,0	7,2	10,2
Chlorophyll	0,2	0,01	5,0
Carotenoids	0,06	0,03	48,8
Phaeophytin	-	2,2	-

We have proposed a method of extract separation based on differences in the solubility of the components of the SC extract in acetone and ethanol with different temperatures, as a result three fractions are formed. The composition of the fractions is shown in Table 2.

Table 2 - composition of fractions of SC extract from *Fucus vesiculosus*

Fractions of extract	Yield, % of alga mass	Percentage of components in fractions of SK extract, %						AOA *, mmol Eq BHA / g dry matter in the extract
		FA	Mannitol	Polyp-phenols	Chloro-phyll	Caro-tenoids	Phaeo-phytin	
Fraction I	1,09	76,6	13,6	1,7	0,0	0,1	9,1	0,03
Fraction II	1,98	40,1	16,4	4,2	0,1	0,1	3,9	0,35
Fraction III	3,33	16,5	7,7	64,3	0,0	0,0	0,1	3,71

* - antioxidant activity

The main components of fractions I and II are FA, while fraction III is enriched with polyphenolic compounds, which cause high antioxidant activity of the fraction.

Thus, a method has been developed for the isolation and fractionation of the lipid-pigment complex of Arctic brown algae using the SFE method. The prevailing components of the fractions are FA (15-76% by weight), pigments (0-9% by weight) and polyphenols (2-64% by weight).

Research work was carried out in the framework of the state order of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the field of scientific activity № 4.3273.2017/ПЧ. The work was performed in the Arktika Core Facility Center of the

Northern (Arctic) Federal University under support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation. With the support of the grant of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation № 16-33-00243.

Bibliography:

1. Bogolitsyn K.G., Kaplitsin P.A., Ul'yanovskiy N.V., Pronina O.A. Kompleksnoye issledovaniye khimicheskogo sostava burykh vodorosley Belogo morya // Khimiya rastitel'nogo syr'ya. 2012. №4. S.153-160.

УДМ-9

**АНАЛИЗ ИНДИВИДУАЛЬНОГО СОСТАВА ЭТАНОЛЬНЫХ
ЭКСТРАКТОВ ДРЕВЕСИНЫ МОЖЖЕВЕЛЬНИКА В СРЕДЕ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂ МЕТОДОМ ГХ-МС**

Красикова А.А.¹, Боголицын К.Г.^{1,2}, Гусакова М.А.¹, Ивахнов А.Д.^{1,2},
Покрышкин С.А.²

¹ФГБУН ФИЦКИА РАН, Архангельск

²Северный (Арктический) федеральный университет имени Ломоносова,
Архангельск

ann.krasikova@gmail.com

Приведены результаты исследования влияния различных видов предобработок биомассы на степень и эффективность извлечения экстрактивных веществ древесины можжевельника сверхкритическим CO₂ с этанолом в качестве соразтворителя.

Комплекс экстрактивных веществ (ЭВ) древесины характеризуется содержанием компонентов, различающихся по своей химической природе и свойствам (смоляные и жирные кислоты, алифатические и ароматические углеводороды, фенолы, эфирные масла, терпены и др.). Следовательно, эффективность извлечения ЭВ из древесины, а также состав экстрактов зависят от применяемого растворителя и условий экстракции [1].

В качестве объекта исследований был выбран можжевельник обыкновенный *Juniperus Communis* L., уникальный реликтовый вид древесины, который представляет интерес для получения ценных биологически активных веществ, имеющих широкий спектр фармакологического действия и с давних времен применяющихся в медицине [2]. Биосинтез экстрактивных веществ можжевельника идет одновременно с процессами биосинтеза и самоорганизации основных биополимеров древесной матрицы [3]. Помимо этого, для древесины можжевельника характерно отсутствие смоляных ходов, и, как следствие, высока вероятность локализации ЭВ непосредственно в клеточной стенке, в жесткой композиции лигноуглеводного комплекса. Таким образом, для эффективного извлечения ЭВ необходимо применение новых

методов и технологий экстракции, таких как сверхкритическая флюидная экстракция (СКЭ).

Согласно полученным данным, СК-экстракт древесины можжевельника содержит 47 компонентов, с преобладанием соединений терпенового ряда, в основном, α -cedrene (7,17%), α -muurol (6,91%), ferruginol (9,16%) и др. Однако, после СКЭ остаточное количество ЭВ в твердом остатке составляет треть от исходного содержания ЭВ в древесине, поэтому для более полного извлечения ценных биологически активных компонентов целесообразно внедрение стадий дополнительной подготовки древесины, таких как предварительная экстракция этанолом и взрывной автогидролиз.

В ходе двухступенчатой экстракции на первой стадии происходит удаление легко выделяемых компонентов в аппарате Сокслета. Этанольный экстракт после обработки древесины содержит 36 компонентов с преобладанием терпенов. Проведение СКЭ на второй стадии способствует дополнительному извлечению компонентов. Таким образом, в твердой фракции остается лишь 0,4% ЭВ по сравнению с исходным содержанием 4,5%, а в СК-экстракт переходят 2 компонента, основным из которых является сквален (80% от количества всех извлеченных ЭВ).

Второй способ подготовки древесины к СКЭ основывается на изменении структуры исходной матрицы ввиду не только химического, но и механического воздействия в процессе обработки взрывным автогидролизом (АГ). В экстракт после СКЭ с предшествующей стадией АГ переходят 44 компонента, 13 из которых содержатся в количестве более 2% от объема экстракта (рис.1).

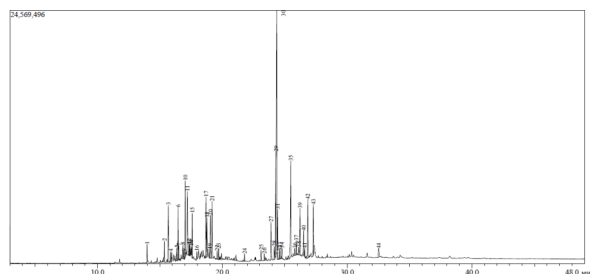


Рисунок 1 – Хроматограмма экстракта после СКЭ с предшествующей обработкой АГ

Как показывают полученные данные, такая обработка по сравнению с двухступенчатой экстракцией имеет более высокую эффективность благодаря изменению первоначальной макроструктуры древесного вещества и появлению большего количества участков, доступных последующему химическому воздействию в процессе сверхкритической флюидной экстракции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] K. G. Bogolitsyn, I. N. Zubov, M. A. Gusakova et al. *Planta*. 2015. Vol. 241. №5. P.1231.
- [2] О.С. Барзут Эколого-географическая изменчивость можжевельника обыкновенного (*Juniperus communis* L.) в лесах Архангельской области: автореферат дис. ... канд. с-х. наук / Архангельск. 2007. 18 с.
- [3] К.Г. Боголицын, В.В. Лунин, Д.С. Косяков и др. Физическая химия лигнина / М.: Академкнига, 2010. 492с.

ORY-9

ANALYSIS OF THE INDIVIDUAL COMPOSITION OF ETHANOL EXTRACTS OF JUNIPER WOOD IN SUPERCRITICAL CO₂ BY THE METHOD OF GC-MS

Bogolitsyn K.^{1,2}, Krasikova A.¹, Gusakova M.¹, Ivakhnov A.^{1,2}, Pokryshkin S.²

¹*FCIARctic, Arkhangelsk*

²*Northern (Arctic) Federal University named after Lomonosov, Arkhangelsk*

ann.krasikova@gmail.com

The results of investigation of influence of various types of biomass pretreatment on the extent and the efficiency of extractives removal from the juniper wood by supercritical CO₂ with ethanol as modifier were shown.

The complex of wood extractives (WE) is characterized by the components which differ in their chemical nature and properties (resin and fatty acids, aliphatic and aromatic hydrocarbons, phenols, essential oil, terpenes, etc.). Therefore, the efficiency of extractives removal from wood and the composition of extracts depend on a solvent used and the conditions of extraction [1].

The common juniper wood (*Juniperus Communis* L.) was chosen as a studied object. It's unique relict specie of wood, interesting and promising for obtaining of valuable biologically active substances, which have a wide range of pharmacological action and used in medicine long ago [2]. The biosynthesis of juniper extractives takes place simultaneously with processes of biosynthesis and self-organization of main polymers in wood matrix [3]. Besides, juniper wood is characterized by the absence of resin ducts, and thus, there is a high probability of localization of extractives in cell wall, in rigid composition of lignin-carbohydrate complex. Hence, it is necessary to use new methods and technologies of extraction for successful removal of extractives. One of these methods can be supercritical fluid extraction (SCE).

According to the experimental data, the SC-extract of juniper wood contains 47 components, with a predominance of terpene compounds, mainly, α -cedrene (7,17%), α -muurol (6,91%), ferruginol (9,16%), etc. However, the residual amount of WE in solid residue after SCE is a third from the initial content of WE. So, it's necessary to apply the stages of additional wood treatment for a more complete extraction of

valuable biologically active substances. Preliminary extraction by ethanol and steam explosion could be such methods.

There is a removal of easy extracted components in Soxhlet apparatus on the first stage of two-stage extraction. After the first step of treatment the ethanol extract contains 36 components with a predominance of terpenes. Application of SCE as the second stage allows additional extraction of components. Thus, only 0.4 % of WE remains in solid residue in comparison with initial content of 4.5%. SC-extract takes 2 components, the main of which is squalene (80% of the extracted WE amount).

The second way of wood preparation for the SCE is based on the alteration of the structure of initial matrix due to not only chemical, but mechanical impact during the steam explosion treatment (SE). The extract after SCE with previous SE stage contains 44 components; amount of 13 of them exceeds 2% (vol.) (fig.1).

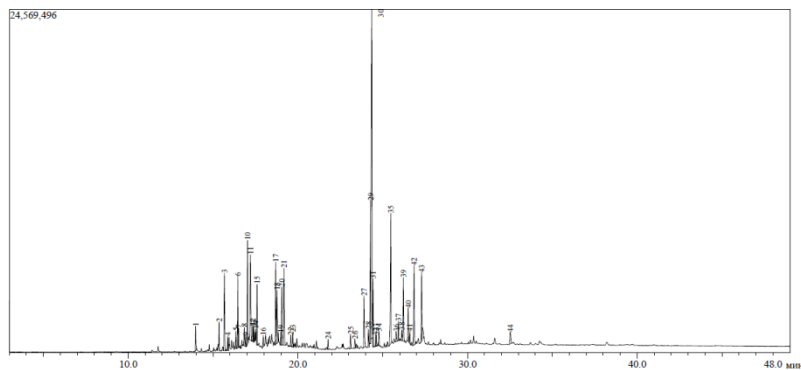


Figure 1 – Chromatogram of extract after SCE with previous SE treatment

According to the given data, such a treatment has higher efficiency in comparison with two-stage extraction. It is due to the alteration of the initial macrostructure of wood substance and the emergence of a large number of sites available for subsequent chemical influence during supercritical fluid extraction.

REFERENCES

- [1] K. G. Bogolitsyn, I. N. Zubov, M. A. Gusakova et al. *Planta*. 2015. Vol. 241. №5. P.1231.
- [2] O.S. Barzut. Ecological and geographic variability of common juniper (*Juniperus communis* L.) in the forests of Archangelsk region: abstract of diss. cand. agricultural sciences / Archangelsk. 2007. 18 p.
- [3] K. G. Bogolitsyn, V.V. Lunin, D.S. Kosyakov et al. *Physical chemistry of lignin* / M.: Akademkniga, 2010. 492p.

УДМ-10

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НА УДЕРЖИВАНИЕ
АНАЛИТОВ НА ЦВИТТЕР-ИОННОЙ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЕ В
УСЛОВИЯХ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Овчинников Д.В.¹, Боголицын К.Г.¹, Ульяновский Н.В.¹, Косяков Д.С.¹,
Фалёв Д.И.¹, Покровский О.И.²

¹*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
Архангельск*

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*
ovchinniko-deni@yandex.ru

Целью работы является исследование влияния добавок на характеристики СФХ-системы «неподвижная фаза – CO₂ – MeOH» методом линейного соотношения энергий сольватации (LSER). В основе этой методологии лежит уравнение, связывающее удерживание компонентов с различными видами энергетических взаимодействий:

$$\log k = c + eE + sS + aA + bB + vV + d^-D^- + d^+D^+$$

Заглавные буквы – это дескрипторы аналита, характеризующие его способность к тем или иным взаимодействиям. Здесь *c* – константа, связанная с геометрией колонки и сорбента, *E* – избыточная мольная рефракция, обусловленная вкладом π-электронов и неподеленных электронных пар атомов, *S* – общая полярность/поляризуемость молекулы, *A* и *B* – кислотность и основность, *V* – характеристический молекулярный объем Макгована (см³·мол⁻¹/100), *D⁺* и *D⁻* – ионные взаимодействия. Константы системы (*e*, *s*, *a*, *b*, *v*, *d⁻*, *d⁺*) получаются в результате мультилинейного регрессионного анализа данных по удерживанию определенного количества аналитов с известными дескрипторами. Если какой-либо из коэффициентов велик, то соединение с комплементарными свойствами будет характеризоваться сильными взаимодействиями либо с элюентом (коэффициент < 0), либо с сорбентом (коэффициент > 0).

В ходе работы использовался цвиттер-ионный сорбент Nucleodur HPLC на основе силикагеля, содержащий в привитой бетаиновой фазе комбинацию

внутреннего катиона триалкиламмония и наружной отрицательно заряженной сульфогруппы, разделенных тремя метиленовыми группировками. Для данной неподвижной фазы определено удерживание 87 аналитов различных классов, склонных к тем или иным видам взаимодействий, при различных концентрациях добавок – трифторуксусной кислоты, диэтиламина, ацетата аммония и воды, что позволило определить константы хроматографической системы (рисунок 1).

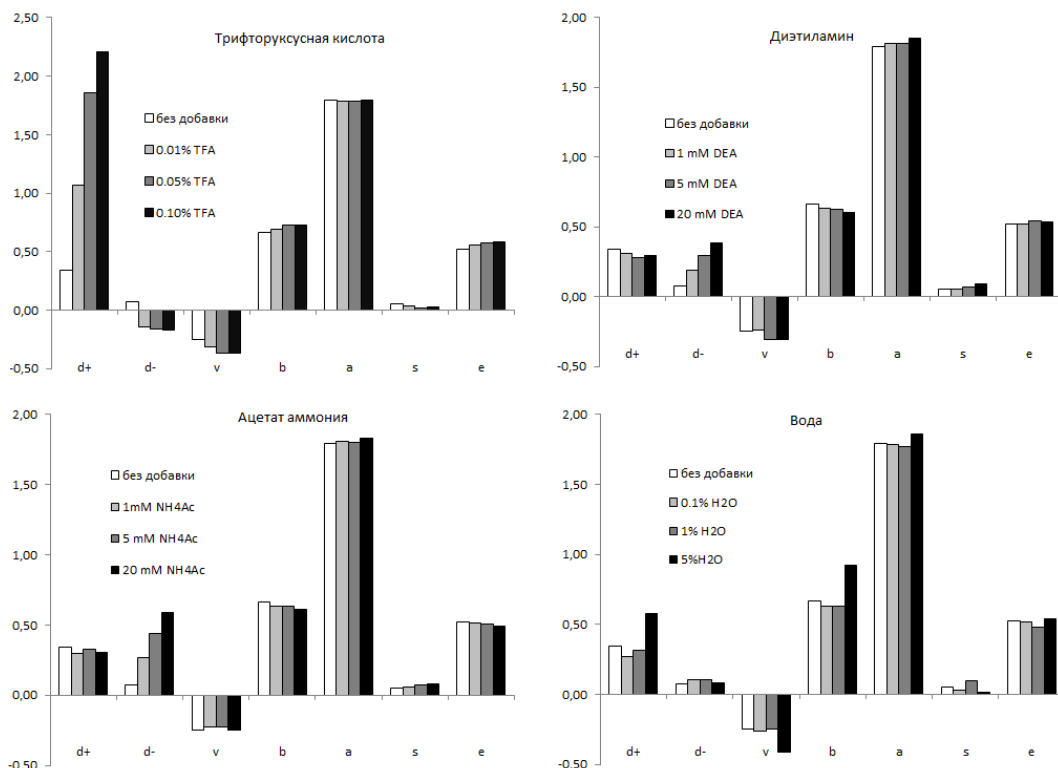


Рисунок 1. Влияние добавок на LSER-коэффициенты хроматографической системы.

Установлено, что введение добавок в первую очередь оказывает влияние на параметры, связанные с ионными взаимодействиями. При добавлении трифторуксусной кислоты коэффициент d^- становится отрицательным, а коэффициент d^+ , напротив, существенно возрастает, что свидетельствует об уменьшении удерживания соединений в анионной форме, например, кислот. Диэтиламин и ацетат аммония, напротив, приводят к увеличению коэффициента d^- , в то время как коэффициент d^+ практически не изменяется.

Введение в систему воды приводит к комплексным изменениям в механизме удерживания, влияя не только на коэффициенты d^+ и d^- , но и на коэффициенты, связанные с взаимодействиями за счет водородных связей (a, b).

Научно-исследовательская работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ № 4.3273.2017/ПЧ с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

ORY-10

EFFECT OF THE ADDITIVES ON THE RETENTION OF ANALITES ON THE ZWITTER-IONIC STATIONARY PHASE UNDER CONDITIONS OF SUPERCRITICAL FLUID CHROMATOGRAPHY

Ovchinnikov D.V.¹, Bogolitsyn K.G.¹, Ul'yanovskii N.V.¹, Kosyakov D.S.¹,
Falev D.I.¹, Pokrovskiy O.I.²

¹*Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk*

²*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow*

ovchinniko-deni@yandex.ru

The aim of this study is to investigate the effect of additives on the characteristics of «stationary phase CO₂-MeOH» system using linear solvation energy relationship (LSER) methodology, which is based on the following equation:

$$\log k = c + eE + sS + aA + bB + vV + d^-D^- + d^+D^+$$

In this equation, capital letters represent the solute descriptors, related to particular interaction properties; *c* is the model intercept term and is dominated by the phase ratio; *E* is the excess molar refraction and models polarizability contributions from *n* and π electrons; *S* is the solute dipolarity/polarizability; *A* and *B* are the solute overall hydrogen-bond acidity and basicity; *V* is the McGowan characteristic volume in units of cm³·mol⁻¹/100; *D*⁻ represents the negative charge carried by anionic and zwitterionic species, and *D*⁺ represents the positive charge carried by cationic and zwitterionic species. The system constants (*e*, *s*, *a*, *b*, *v*, *d*⁻, *d*⁺), obtained through a multilinear regression of the retention data for a certain number of solutes with known descriptors. If a particular coefficient is numerically large, then any solute having the complementary property will interact very strongly with either the mobile phase (if the coefficient is negative) or the stationary phase (if the coefficient is positive).

Zwitterionic sorbent Nucleodur HILIC was used in this work. This stationary phase is based on silica, containing a combination of the internal trisalkyl ammonium cation and external the negatively charged sulfo group separated with three methylene groups, in the grafted betaine phase.

For a given stationary phase, retention of 87 analytes of different classes was investigated at various concentrations of additives - trifluoroacetic acid, diethylamine, ammonium acetate and water, which allowed to determine the constants of the chromatographic system (Fig. 1).

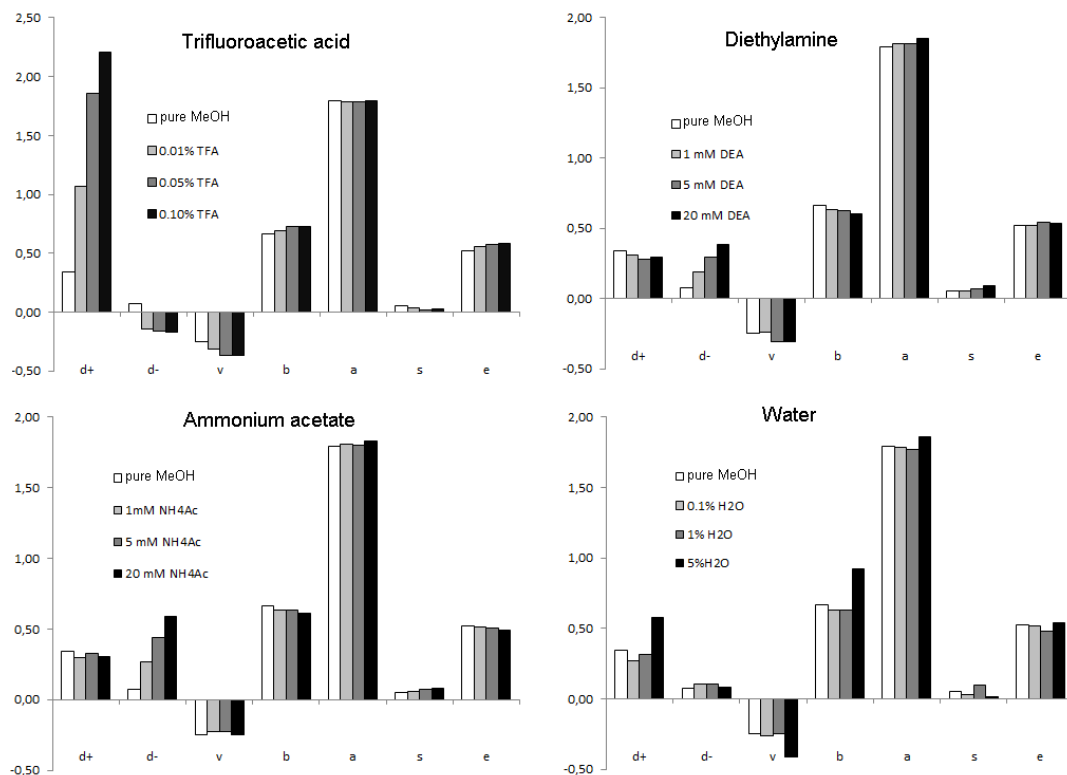


Figure 1. Effect of additives on the LSER-coefficients of the chromatographic system.

It was found out that the introduction of additives primarily affects the parameters associated with ionic interactions. When trifluoroacetic acid is added, the coefficient d^- becomes negative, and the coefficient d^+ , on the contrary, increases substantially, indicating a decrease in the retention of compounds in the anionic form, for example, acids. Introduction of diethylamine and ammonium acetate leads to an increasing of the coefficient d^- , while the coefficient d^+ remains practically unchanged.

Introduction of the water leads to complex changes in the retention mechanism, affecting not only the coefficients d^+ and d^- but also the coefficients associated with interactions due to hydrogen bonds (a, b).

Research work was carried out in the framework of the state order of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the field of scientific activity

№ 4.3273.2017/ПЧ. The work was performed in the Arktika Core Facility Center of the Northern (Arctic) Federal University under support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

УДМ-11

КОМПОЗИТ «АЭРОГЕЛЬ НА ОСНОВЕ SiO₂ - УНТ» КАК ДАТЧИК ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ОТРАВЛЯЮЩИХ ГАЗОВ

Цыганков П.Ю., Худеев И.И., Иванов С.И., Меньшутина Н.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
pavel.yur.tsygankov@gmail.com

Сконструирована и собрана установка для определения изменения электрического сопротивления материала при воздействии газа. Проведены эксперименты по применению композита «аэрогель на основе SiO₂ – УНТ» в качестве материала для газовых датчиков, т.е. эксперименты по определению концентрации паров следующих отравляющих веществ: фосген (COCl₂), хлорциан (NCCl), синильная кислота (HCN). Кроме того, изучено влияние воздействия этанола (C₂H₅OH) и диоксида углерода (CO₂) на электрическое сопротивление композита. Доказано, что композит «аэрогель на основе SiO₂ – УНТ» является перспективным для газовых датчиков.

Аэрогель – это легкий высокопористый материал, который благодаря своим свойствам, широко используется в технологии и в науке [1-3]. Одним из самых хорошо изученных и распространенных неорганических аэрогелей является аэрогель на основе SiO₂. Аэрогель на основе SiO₂ обладает следующими свойствами: высокая площадь удельной поверхности (500-1200 м²/г), высокая пористость (80-99.8 %), низкая плотность (0.003-0.5 г/см³), низкий коэффициент теплопроводности (до 0.005 Вт/(м·К)). Существующие и потенциально перспективные области применения кремниевого аэрогеля находятся в самых разнообразных технологических отраслях, его можно использовать для тепло- и акустической изоляции, в качестве носителей катализаторов, накопителей энергии, сорбентов [4].

Перспективным направлением является применение композитов на основе аэрогелей как газовых датчиков. В работе [5] в качестве датчика для определения концентрации аммиака использовали аэрогель на основе графена, который способен обнаруживать аммиак при низких концентрациях. Кроме того, в работе [6] в качестве датчика паров этанола было предложено

использовать аэрогель на основе целлюлозы с внедренными углеродными нанотрубками (УНТ). Принцип действия таких датчиков основан на изменении электрического сопротивления материала при воздействии газа.

Целью данной работы является изучение композита «аэрогель на основе SiO_2 – УНТ» в качестве материала для газового датчика. Для проведения экспериментов по изменению электрического сопротивления материала при воздействии газа, ранее, была разработана установка, представленная на рисунке 1.а. Недостатком конструкции является малый рабочий объем (5 л), и вследствие чего невозможность достижения низких концентраций исследуемых газов. Еще одним недостатком установки является низкая скорость реакции датчика на изменение концентрации газа из-за отсутствия циркуляции воздуха. Для решения данных недостатков сконструирована установка с рабочим объемом 215 л. А для интенсификации массопереноса и уменьшения времени реакции датчика на изменение концентрации газа в окружающем объеме установка была оснащена вентилятором.

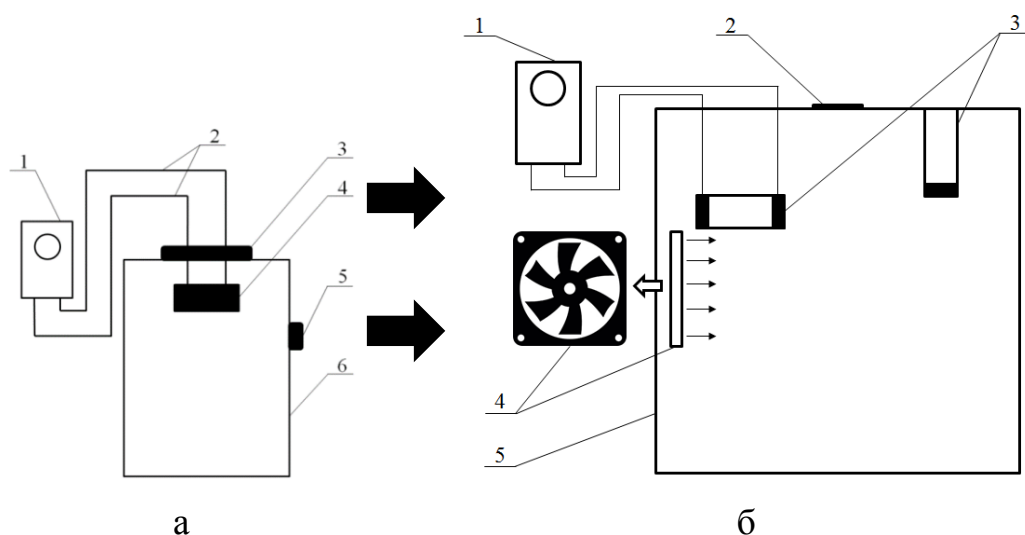


Рисунок 1 – Схемы установок для проведения экспериментов по применению композита аэрогель на основе SiO_2 – УНТ в качестве газового датчика. а: 1 – мультиметр; 2 – контакты для измерения сопротивления образца; 3 – крышка для загрузки ячейки; 4 – ячейка с образцом; 5 – крышка для введения исследуемого газа; 6 – рабочий объем (5 л). б: 1 – мультиметр; 2 – крышка для введения исследуемого газа; 3 – ячейка; 4 – вентилятор; 5 – рабочий объем (215 л)

Композит «аэрогель на основе SiO_2 – УНТ», используемый как материал для газового датчика, был получен по методике, представленной в работе [7]. В качестве тестируемых газов были выбраны следующие вещества: фосген (COCl_2), хлорциан (NCCl), синильная кислота (HCN), этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), диоксид углерода (CO_2). Фосген, хлорциан и синильная кислота являются боевыми отравляющими веществами, и имеют широкое применение в синтезе, поэтому их детектирование востребовано на производстве. Фосген используют как исходное сырье при производстве изоцианатов, полиуретанов, пестицидов, лекарственных средств, таких как стрептоцид и этазол (только в России), при производстве красителей, поликарбонатов, безводных хлоридов металлов, для получения мочевины и ее производных. Хлорциан является исходным веществом в синтезе гербицидов. Синильная кислота используются при извлечении благородных металлов из руд, при гальванопластическом золочении и серебрении, в производстве ароматических веществ, химических волокон, пластмасс, каучука, органического стекла, стимуляторов роста растений, гербицидов, является сырьем для получения акрилонитрила, метилметакрилата, адипонитрила.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hüsing N., Schubert U. Aerogele–luftige Materialien: Chemie, Struktur und Eigenschaften //Angewandte Chemie. – 1998. – Т. 110. – №. 1-2. – С. 22-47.
2. Pajonk G. M. Some applications of silica aerogels //Colloid and Polymer Science. – 2003. – Т. 281. – №. 7. – С. 637-651.
3. Schmidt M., Schwertfeger F. Applications for silica aerogel products //Journal of non-crystalline solids. – 1998. – Т. 225. – С. 364-368.
4. Fu J. et al. Facilitated fabrication of high strength silica aerogels using cellulose nanofibrils as scaffold //Carbohydrate polymers. – 2016. – Т. 147. – С. 89-96.
5. Taher Alizadeh, Farzaneh Ahmadian. Thiourea-treated graphene aerogel as a highly selective gas sensor for sensing of trace level of ammonia// Analytica Chimica Acta. 2015. Vol. 897. P. 87-95.

6. Haisong Qi, Jianwen Liua, Jürgen Piontecka, Petra Pötschkea, Edith Mäder. Carbon nanotube–cellulose composite aerogels for vapour sensing// *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015. Vol. 213. P. 20-26.
7. П. Ю. Цыганков, И.И. Худеев, С.И. Иванов, Н.В. Меньшутина. Создание функционального материала «диоксид кремния–углеродные нанотрубки»// *Успехи в химии и химической технологии*. 2015. Т. 29, №1. С.83-86

ORY-11

COMPOSITE MATERIAL “SILICA AEROGEL – CNT” FOR SENSING OF HIGHLY TOXIC GASES

Tsygankov P., Khudeev I., Ivanov S.I., Menshutina N.V.

Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

pavel.yur.tsygankov@gmail.com

Installation is assembled and designed to determine the change of electrical resistance of material by the gas. Experiments on the use composite “silica aerogel - CNT” as a material for gas sensors have been conducted. The effect of gases (phosgene, chlorine cyanide, hydrogen cyanide, ethanol, carbon dioxide) on composite electrical resistance has been studied. It is proved that composite “silica aerogel - CNT” is promising for gas sensors.

Aerogel is unique solid material with high porosity (> 99 %) and low density, which due to its properties is widely used in technology and science [1-3]. One of the most well-studied aerogel is silica aerogel. Silica aerogel has the following characteristics: high specific surface area (500 – 1200 m²/g), high porosity (80-99.9%), low density (0.003-0.5 g / cm³), low thermal conductivity (0.005 W / (m · K)). Silica aerogel can be used in a variety of technological applications, it can be used for heat and acoustic insulation, as carriers of catalysts, energy storage, sorbents [4].

A promising application is the use of composites based on aerogels as gas sensors. A graphene aerogel is capable of detecting ammonia at low concentrations, was used as a sensor for the determination of ammonia concentration [5]. In addition, cellulose aerogel with impregnated carbon nanotubes (CNTs) was proposed as an ethanol vapor sensor [6]. The principle of operation of such sensors is based on a change of electrical resistance of material by the gas.

The aim of this work is to study the composite "silica aerogel -CNT" as a material for a gas sensor. Previously, to carry out experiments to change the electrical resistance of the material by the gas, an experimental apparatus was developed. The installation is shown in Figure 1.a. The disadvantage of the design is a small working volume (5 liters), and as a consequence, the impossibility of achieving low concentrations of the gases being studied. Another disadvantage of the experimental apparatus is the low

response rate of the sensor to the change in gas concentration due to the lack of air circulation. A unit with a working volume of 215 liters was designed to solve these disadvantages. The unit was equipped with a fan to intensify mass transfer and reduce the reaction time of the sensor to change the gas concentration in the surrounding volume.

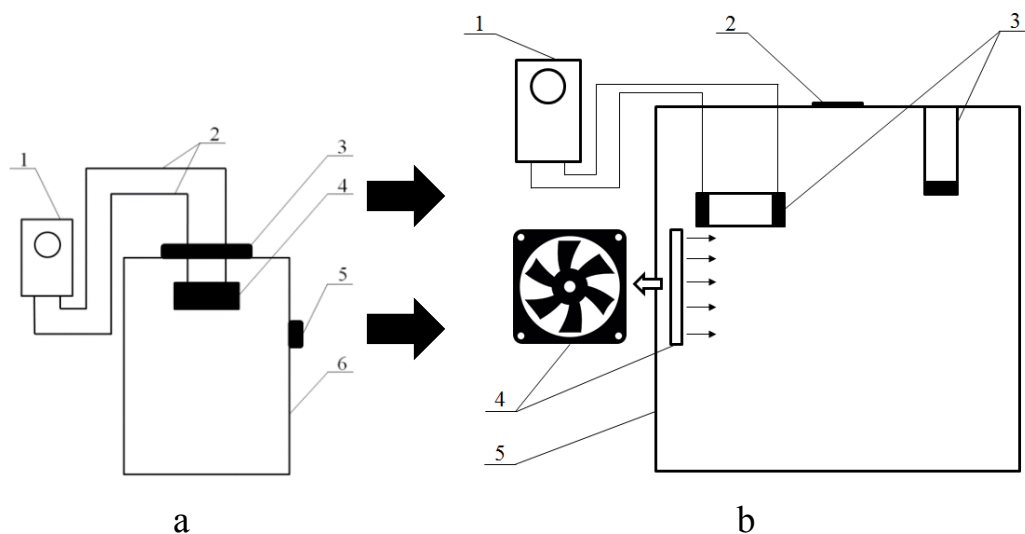


Figure 1 – Schemes of installations for experiments on the use of composite silica aerogel -CNT as a gas sensor; a: 1 - multimeter; 2 - contacts for measuring the resistance of the sample; 3 - cover; 4 - cell with a sample; 5 - cover for the test gas; 6 - working volume (5 l); b: 1 - multimeter; 2 - cover for the test gas; 3 - cell; 4 - fan; 5 - working volume (215 l)

The composite "silica aerogel-CNT" used as a material for a gas sensor was obtained by the method presented in previous paper [7]. The following substances were chosen as test gases: phosgene (COCl_2), chlorine cyanide (NCCl), hydrocyanic acid (HCN), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), carbon dioxide (CO_2). Phosgene, chlorine cyanide and hydrocyanic acid are warfare agents, and have a wide application in the synthesis, so their detection is demand in production. Phosgene is used as a precursor in the production of isocyanates, polyurethanes, pesticides, drugs such as streptocide and etazol (only in Russia), in the manufacture of dyes, polycarbonates, anhydrous metal chlorides, for the production of urea and its derivatives. Chlorine cyanide is a precursor in the synthesis of herbicides. Hydrocyanic acid is used in the extraction of precious metals from ores, in electroplating, in the production of aromatics, chemical fibers, plastics, rubber, organic glass, plant growth stimulants, herbicides, is the raw material for the production of acrylonitrile, methyl methacrylate, adiponitrile.

УДМ-12

ГИБРИДНЫЕ АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ SiO₂, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИФТОРИРОВАННЫМИ КИСЛОТАМИ

Сипягина Н.А.¹, Лермонтов С.А.¹, Малкова А.Н.¹, Страумал Е.А.¹,

Баранчиков А.Е.², Иванов В.К.²

¹*Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка*

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

dolmatin_89@mail.ru

Аэрогели – это класс твердых мезопористых материалов с размером пор 2-50 нм. Для аэрогелей характерны высокая пористость, высокая удельная площадь поверхности, очень низкая плотность и, как следствие, низкая теплопроводность. Аэрогели могут найти и находят применение в качестве тепло- и звукоизоляторов, оптических материалов, гетерогенных катализаторов и основы для катализаторов, сорбентов и др.

Аэрогели получают с помощью золь-гель метода с последующей сушкой в растворителе при показателях температуры и давления выше критических.

Гибридными называют аэрогели, состоящие, как правило, из двух различных взаимопроникающих, но химически несвязанных матриц. Мы синтезировали аэрогели с принципиально новым типом матрицы, в которой органические и неорганические фрагменты были бы связаны ковалентными связями. Работа заключалась в модификации полифторированными кислотами исходного прекурсора - (3-аминопропил)триметоксисилана и затем превращение полученного мономера в аэрогель. Для данной цели были использованы метиловые эфиры как моно-, так и дикислот.

В работе показано, что в зависимости от модификатора меняются свойства аэрогелей, в частности, гидрофобность, прозрачность и удельная площадь поверхности. Было изучено влияние растворителя на стадии сверхкритической сушки для всех полученных типов аэрогелей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-13-01150 и РФФИ, проект 16-29-10736.

**HYBRID SiO₂-BASED AEROGELS MODIFIED BY THE FLUORINATED
ACIDS**

Sipyagina N.A.¹, Lermontov S.A.¹, Malkova A.N.¹, Straumal E.A.¹,
Baranchikov A.Ye.², Ivanov V.K.²

¹ *Institute of Physiologically Active Compounds of the RAS, Chernogolovka*

² *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow*

dolmatin_89@mail.ru

Aerogels are mesoporous solid materials with pores of 2-50 nm. Aerogels possess high porosity, very high surface area, a very low density, and as a result, a low thermal conductivity. Aerogels can be used as a thermal- and sound insulators, optical materials, heterogeneous catalysts and catalysts supports, sorbents et al.

Aerogels are prepared by a sol-gel method, followed by supercritical drying (SCD) at temperature and pressure above critical points of solvent.

Hybrid aerogels consist usually of two different interpenetrating but chemically unconnected structures. We synthesized the aerogels with brand new type of matrix where organic and inorganic fragments are connected by covalent bonds. This work is focused on the modification of aminopropyltrimetoxysilane (APTMS) – precursor by fluorinated acids followed by transformation of obtained monomers into aerogels. For this purpose methyl esters of mono- and diacids were used.

It was shown, that aerogels' properties such as hydrophobicity, transparency, and specific surface area are changed depending on modifier. The influence of the solvent at the supercritical drying stage was studied for all obtained aerogels.

A financial support from the Russian Science Foundation (Grant no. 14-13-01150) and Russian Foundation for Basic Research (Grant 16-29-10736) are greatly acknowledged.

УДМ-13

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ИЗМЕЛЬЧЕННОГО
МАСЛИЧНОГО СЫРЬЯ ПРИ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ДАННЫХ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ**

Саламатин А.А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань

arthur.salamatin2@gmail.com

В представленной работе рассматривается процесс сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) из однородного полидисперсного слоя высокомасличного растительного сырья. Исследуемый процесс традиционно описывается двухмасштабной моделью в рамках подходов механики многофазных сред [1,2]. Макромасштабное описание фильтрации растворителя через полидисперсный слой сферических частиц представляет собой аппарат идеального вытеснения, и для масличного сырья записывается в квазистационарном приближении. Микромасштабная модель процессов на уровне частицы формулируется в рамках известной схематизации сжимающегося ядра. Важный параметр модели – фракционный состав зернистого слоя – описывается функцией объемного распределения частиц по размерам.

Получены простые асимптотические формулы для расчета продолжительности начального этапа линейного роста кривой выхода масла (КВМ), а также выражение для КВМ после завершения линейной стадии. Расчетные формулы позволяют в ходе их сопоставления с экспериментальными данными идентифицировать не только параметры сырья (коэффициент диффузии, содержание и растворимость целевых соединений), но и такие характеристики фракционного состава, как объемная доля мелкодисперсных частиц [1], а также средний размер и дисперсия основной, крупнодисперсной фракции. Последние два параметра могут быть интерпретированы в рамках, например, логнормального распределения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Республики Татарстан в рамках научных проектов 15-41-02542 р_поволжье_а и 16-31-00007 мол_а.

Литература

[1] Egorov A.G., Salamatin A.A. Bidisperse shrinking core model for supercritical fluid extraction // *Chemical Engineering & Technology*. 2015, Vol. 38, № 7, P. 1203.

[2] Salamatin A.A., Egorov A.G. Optimization of supercritical fluid extraction: polydisperse packed beds and variable flow rates // *J. of Supercritical Fluids*. 2015, Vol. 105, P. 35.

ORY-13

DETECTION OF FRACTIONAL COMPOSITION OF GROUND PLANT MATERIAL WITH HIGH OIL CONTENT AT INTERPRETATION OF SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION DATA

Salamatin A.A.

Kazan (Volga region) Federal University, Kazan

arthur.salamatin2@gmail.com

The process of Supercritical Fluid Extraction (SFE) in homogeneous polydisperse packed bed of ground seeds with high initial oil content is studied. Different mechanisms of the solvent mass transfer on the macro-scale level of porous packed bed in the vessel and micro-scale level of single particles are distinguished in the mathematical description of the process [1,2]. Macro-scale filtration of solvent through the porous packed bed of polydisperse spherical particles is considered within the framework of plug flow reactor model, and the mass balance equation is written in the quasi-stationary form for the raw material with high initial oil content. The shrinking core approach is used on the micro-scale. The fractional composition of the ensemble of ground plant material (seeds) is described in terms of the overall particles' volume distribution function.

Simple asymptotic expansions are obtained for the duration of initial linear extraction stage, as well as for the overall extraction curve after the initial stage. The formulas could be used for the identification of raw material characteristics (apparent diffusion coefficient, initial oil content, and saturation concentration of extractable substances), as well as fractional composition parameters, such as volume fraction of small particles [1] and average particle size and dispersion of big, ordinary particles. The latter two parameters could be interpreted in terms of log-normal distribution.

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research and the Republic of Tatarstan, grants No. 15-41-02542 r_povolzhe_a and No. 16-31-00007 mol_a.

REFERENCES

- [1] Egorov A.G., Salamatin A.A. Bidisperse shrinking core model for supercritical fluid extraction // *Chemical Engineering & Technology*. 2015, Vol. 38, № 7, P. 1203.
- [2] Salamatin A.A., Egorov A.G. Optimization of supercritical fluid extraction: polydisperse packed beds and variable flow rates // *J. of Supercritical Fluids*. 2015, Vol. 105, P. 35.

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИ(4-МЕТИЛ-2-ПЕНТИНА) В СРЕДЕ СУПЕРКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ

Полевая В.Г.¹, Воробей А.М.², Покровский О.И.², Курамшина А.М.¹,

Хотимский В.С.¹

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

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

polevaya@ips.ac.ru

Проблема выделения CO₂ из различных газовых смесей является одной из актуальных проблем настоящего времени, поскольку высокие значения выбросов CO₂ приводят к росту содержания парниковых газов в атмосфере Земли, что является одной из главных причин глобального потепления. Для решения этой проблемы разрабатываются различные подходы, направленные на снижение выбросов диоксида углерода в атмосферу. Мембранный метод выделения CO₂ из газовых смесей различного состава является более экологически безопасной и энергосберегающей альтернативой существующих (энергозатратных и менее экологичных) методов. Для эффективного использования мембранных методов необходимы полимеры с высокой проницаемостью и селективностью в отношении CO₂. Такое сочетание может быть реализовано путем направленного конструирования полимерных материалов, поскольку известные полимерные материалы не всегда отвечают данным требованиям.

Стеклообразные полимеры привлекают к себе интерес как материалы для газоразделительных мембран, используемых в процессах выделения CO₂ из промышленно важных смесей, таких как CO₂-N₂. Один из наиболее ярких представителей стеклообразных полимеров - 1,2-дизамещенный полиацетилен, поли(4-метил-2-пентин) (ПМП), - обладает высокими коэффициентами паро- и газопереноса и хорошими механическими свойствами. Успешное практическое использование ПМП для выделения CO₂ из смеси с азотом сдерживается недостаточной селективностью разделения пары газов CO₂/N₂. Один из путей повышения селективности выделения CO₂ – это введение в полимеры

функциональных групп, обладающих повышенным сродством в отношении CO_2 по сравнению с другими газами, что обеспечивает увеличение его растворимости в полимерной матрице, и, следовательно, увеличение селективности разделения смеси. Одним из вариантов таких групп являются соли, содержащие органический катион и неорганический или органический анион («ионные жидкости»).

Введение «ионных жидкостей» в полимерную матрицу осуществлялось по двухстадийной методике. Сначала были образцы бромированного ПМП с различным содержанием брома, а затем проведена кватернизация бутилимидазола или триметиламина полученными бромсодержащими полимерами.

Одной из главных проблем при проведении кватернизации бромсодержащим ПМП является его нерастворимость в апротонных полярных растворителях, таких как ДМСО, ДМФ, ацетонитрил, метанол и др., в среде которых наиболее эффективно протекает реакция кватернизации. Для решения этой проблемы в качестве реакционной среды были использованы сверхкритические флюиды, а именно СК- CO_2 и фреоны - фтороформ и 1,1,1,2 – тетрафторэтан. Выбор основан на том, что сверхкритические флюиды обладают высокой проникающей способностью, что обеспечивает набухание полимера для эффективного протекания реакции. Кроме того, благодаря высоким степеням массопереноса в среде сверхкритических флюидов, можно существенно сократить время проведения реакции кватернизации и увеличить выход целевого продукта.

В данной работе было исследовано влияние типа сверхкритического флюида на степень кватернизации амина бромсодержащим ПМП. Установлено, что оптимально для данной реакции использовать фтороформ.

Показано, что введение фрагментов «ионных жидкостей» в матрицу бромсодержащего ПМП приводит к заметному увеличению селективности выделения CO_2 из смеси с азотом. В случае введения триметиламина в полимерную матрицу, селективность CO_2/N_2 увеличивается в 2 раза по сравнению с исходным полимером, а при введении бутилимидазола – в 3 раза.

ORY-14

SYNTHESIS OF FUNCTIONAL DERIVATIVES OF POLY (4-METHYL-2-PENTINE) IN THE MEDIUM OF SUPERCRITICAL FLUIDS

Polevaya V.G.¹, Vorobei A.M.², Pokrovskiy O.I.², Kuramshina A.M.¹,

Khotimskiy V.S.¹

¹*Topchiev Institute of petrochemical synthesis of the RAS, Moscow*

²*Kurnakov Institute of general and inorganic chemistry of the RAS, Moscow*

polevaya@ips.ac.ru

The problem of separating CO₂ from various gas mixtures is one of the topical problems of the present time, since high CO₂ emissions is one of the main causes of global warming. To solve this problem have been developed various approaches aimed at reducing emissions of carbon dioxide into the atmosphere. The membrane method of CO₂ separation from various industrial mixtures is an environmentally safe and energy-saving alternative to existing energy-consuming and less eco-friendly methods. To effectively use membrane methods, polymers with high permeability and selectivity for CO₂ are required. Such a combination can be realized by directional construction of polymers with special structures, since known polymeric materials do not always meet these requirements.

Glassy polymers attract interest as materials for gas separation membranes used in the processes of CO₂ separation from industrial mixtures such as CO₂-N₂. One of the prominent representatives of glassy polymers is 1,2-disubstituted polyacetylene, poly (4-methyl-2-pentene) (PMP), which exhibits high coefficients of vapor and gas permeability and good mechanical properties. The successful practical use of PMP to CO₂ separation from a mixture with nitrogen is constrained by the insufficient selectivity of the separation of a pair of CO₂ / N₂ gases. One way to increase the selectivity of CO₂ is the introduction of functional groups having an increased affinity for CO₂, which increases its solubility in the polymer, and hence increases the selectivity of the separation of the mixture. One of the variants of such groups are salts containing an organic cation and an inorganic or organic anion ("ionic liquids"). The introduction of functional groups was carried out using a two-step technology:

- the preparation of Br-containing polymer (PMP-Br);

- polymer-analogical reactions with highly reactive Br-containing groups in the polymer (quaternization of N-butylimidazole or trimethylamine by PMP-Br).

One of the main problems in the quaternization of bromine-containing PMP is its insolubility in aprotic polar solvents such as DMSO, DMF, acetonitrile, methanol, etc., in which the quaternization reaction is most effective. To solve this problem, supercritical fluids were used as the reaction media, namely, SC-CO₂, fluoroform and 1,1,1,2-tetrafluoroethane. The choice is based on the fact that supercritical fluids have a high penetrating ability, which ensures the swelling of the polymer for efficient reaction. In addition, due to the high degrees of mass transfer in the environment of supercritical fluids, it is possible to significantly decrease the quaternization reaction time and increase the yield of the desired product.

In this paper, the effect of supercritical fluid type on the quaternization degree of amine with bromine-containing PMP was investigated. It was found that fluoroform is the appropriate solvent.

It was shown that the introduction of "ionic liquid" fragments into the matrix of bromine-containing PMP leads to a remarkable increase in the selectivity of CO₂ separation from the mixture with nitrogen. In the case of the introduction of trimethylamine in the polymer matrix, the selectivity of CO₂ / N₂ is increased by a factor of 2 compared to the initial polymer, and when N-butylimidazole is introduced, it is 3-fold.

**СИНТЕЗ МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНАТА БАРИЯ В
СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ВОДНОМ ФЛЮИДЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ
КЕРАМИКА НА ЕГО ОСНОВЕ**

Холодкова А.А., Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Муравьева Г.П.

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

anastasia.kholodkova@gmail.com

Основываясь на результатах, полученных для некоторых других оксидных систем [1-4], авторы настоящей работы показали возможность синтеза мелкокристаллического $BaTiO_3$ из реагентов BaO и TiO_2 в среде докритического пара воды при температуре 130-230°C и равновесном давлении 0,27-2,80 МПа [5,6]. В указанных условиях удалось получить кристаллы со средним размером от 80 до 100 нм в зависимости от температуры и с содержанием летучих примесей около 0,88 масс.%, что вдвое меньше, чем в случае гидротермального синтеза. Принципиальное различие процессов образования $BaTiO_3$ в жидкой и газообразной водной среде заключается в механизмах, по которым протекает превращение исходной смеси оксидов. Известно, что в гидротермальных условиях преимущественно осуществляется механизм растворения-осаждения [7]. Как было установлено в настоящей работе, в среде докритического пара воды происходит твердофазное превращение, включающее диффузию ионов бария в матрицу диоксида титана. Однако при исследовании кинетики образования $BaTiO_3$ было обнаружено, что реакция между BaO и TiO_2 в атмосфере докритического пара воды протекает не полностью, и продукт содержит примеси исходных веществ.

Переход реакционной среды от докритического пара к сверхкритическому водному флюиду (СКВФ) способствует прохождению процесса образования $BaTiO_3$ с выходом, близким к 100%. Для синтеза использовались реакторы периодического действия (автоклавы).

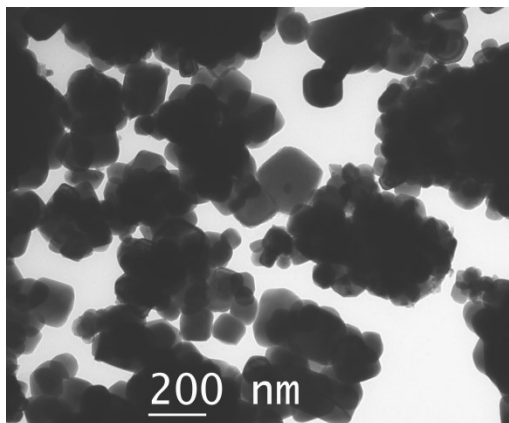


Рисунок 1. BaTiO₃, синтезированный в СКВФ при 400°C, 26 МПа в течение 20 ч.

В области температур 400-420°C и давлений 26-30 МПа в результате обработки смеси BaO и TiO₂ длительностью 20 ч. были получены образцы, состоящие из кристаллов тетрагонального BaTiO₃ размером 40-340 нм (Рис.1). Исследование механизма и кинетики этого процесса методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной

микроскопии показало, что взаимодействие реагентов происходит преимущественно по твердофазному механизму, подобно реакции в докритическом паре. Содержание летучих примесей, определенное методом термогравиметрии, оказалось ниже, чем в случае синтеза в докритической среде, и составило около 0,24 масс.%.

Из синтезированного в СКВФ при температуре 400°C и давлении 26 МПа мелкокристаллического BaTiO₃ была изготовлена керамика методом полусухого прессования с последующей высокотемпературной выдержкой при 1250-1350°C в течение 1 ч. Плотность керамических образцов достигала 90% от теоретической. Рассчитанная на основании емкостных измерений диэлектрическая проницаемость керамических образцов достигала 3000 на частоте 1 МГц при тангенсе диэлектрических потерь порядка 10⁻². Сопоставление с данными из литературы [8] показывает, что полученная керамика BaTiO₃ обладает высокой проницаемостью при низком значении потерь, что характеризует ее как перспективный материал для создания устройств микроэлектроники.

Представленный в настоящей работе новый способ синтеза BaTiO₃ в СКВФ позволяет получать мелкокристаллический продукт с низким содержанием примесей, в дальнейшем спекаемый в керамику с высокими диэлектрическими характеристиками.

Литература

1. Danchevskaya M. et al., J. Supercritical Fluids, 2007, V. 42, p. 419-424.
2. Ivakin Yu. et al., J. Mater. Sci., 2006, V. 41, p. 1377-1383.
3. Ivakin Yu. et al., High Pressure Research, 2001, V. 20, p. 87-98.
4. Danchevskaya M. et al., Journal of Physics: Conf. Series, 2008, V. 121, p. 082001.
5. Kholodkova A. et al., NANOCON-2012 – Conference Proceedings, 4th International Conference, 2012.
6. Kholodkova A. et al., J. Supercritical Fluids, 2016, V. 117, p. 194-202.
7. Pinceloup P. et al., J. Eur. Ceram Soc., 1999, V. 19., p. 973-977.
8. Vijatovic M. et al., Science of Sintering, 2008, V. 40, p. 235-244.

SYNTHESIS OF FINE-CRYSTALLINE BARIUM TITANATE AND ITS DIELECTRIC CERAMICS

Kholodkova A.A., Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Muravieva G.P.

Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow

anastasia.kholodkova@gmail.com

On the base of previously obtained results for some other oxide systems [1-4] the authors of current work presented a method of fine-crystalline BaTiO₃ synthesis from BaO and TiO₂ in subcritical water vapor at temperature of 130-230°C and equilibrium pressure of 0,27-2,80 MPa [5,6]. BaTiO₃ crystals obtained in these conditions had average size of 80-100 nm depending on the temperature and contained about 0,88 mass.% of volatile admixtures, which is twice lower than in the case of hydrothermal synthesis. The principal difference between the processes of BaTiO₃ formation in liquid and gaseous water media consisted in the mechanisms of transformation of the starting oxide mixture. It is known that the dissolution-precipitation mechanism is mainly put into effect in hydrothermal conditions [7]. As it was found in the current work, a solid state transformation occurred in subcritical

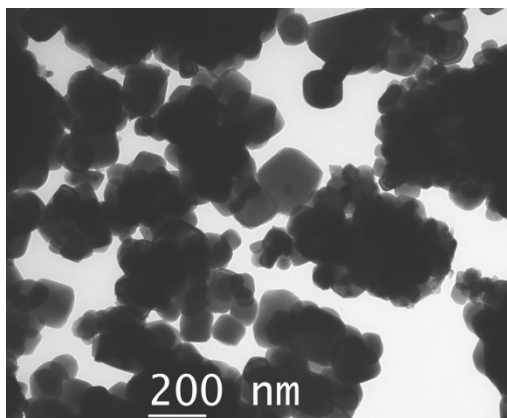


Figure 1. BaTiO₃ synthesized in SCWF at 400°C, 26 MPa for 20 h.

water vapor and included the diffusion of barium ions into the structure of TiO₂. However, the study of kinetics of BaTiO₃ formation showed that in the atmosphere of subcritical water vapor the reaction between BaO and TiO₂ didn't reach the completion and the product contained the admixtures of starting compounds.

The transition of the reaction medium from subcritical vapor to supercritical water fluid (SCWF) favoured the reaction completion. The reactors of batch type (autoclaves) were used for the synthesis. Samples of BaTiO₃ were obtained in the temperature range of 400-420°C and in the pressure range of 26-30 MPa during 20 h. by treatment of BaO and TiO₂ mixture.

The samples consisted of tetragonal BaTiO₃ of 40-340 nm in size (Fig. 1). From the XRD and TEM study of the mechanism and kinetics of this process, interaction of the reagents progressed mainly as a solid-state transformation likewise the reaction in subcritical vapor. The contents of volatile admixtures determined by thermal analysis was lower than in the case of subcritical medium and reached about 0,24 mass.%.

Fine-crystalline BaTiO₃ synthesized in SCWF at 400°C and 26 MPa was used for the preparation of ceramics by dry pressing method with further high-temperature annealing at 1250-1350°C for 1 h. The density of ceramic samples reached 90% of the theoretic value. Dielectric permittivity of the samples calculated on the base of capacity measurements reached 3000 at the frequency of 1 MHz while the dielectric loss tangent had the order of 10⁻². In comparison with literature [8], the obtained BaTiO₃ ceramics possessed high permittivity and low dielectric losses. This fact characterized it as a perspective material for the production of microelectronic devices.

A novel method of BaTiO₃ synthesis in SCWF presented in the current work allows obtaining of fine-crystalline product with low content of admixtures and sinterable to ceramics with high dielectric characteristics.

References

1. Danchevskaya M. et al., J. Supercritical Fluids, 2007, V. 42, p. 419-424.
2. Ivakin Yu. et al, J. Mater. Sci., 2006, V. 41, p. 1377-1383.
3. Ivakin Yu. et al., High Pressure Research, 2001, V. 20, p. 87-98.
4. Danchevskaya M. et al., Journal of Physics: Conf. Series, 2008, V. 121, p. 082001.
5. Kholodkova A. et al., NANOCON-2012 – Conference Proceedings, 4th International Conference, 2012.
6. Kholodkova A. et al., J. Supercritical Fluids, 2016, V. 117, p. 194-202.
7. Pinceloup P. et al., J. Eur. Ceram Soc., 1999, V. 19., p. 973-977.
8. Vijatovic M. et al., Science of Sintering, 2008, V. 40, p. 235-244.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР
ФРАКТАЛЬНОГО ТИПА С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ
ПРОВЕДЕНИЯ «ЗОЛЬ-ГЕЛЬ» ПРОЦЕССА**

Тыртышников А.Ю., Лебедев И.В., Иванов С.И., Меньшутина Н.В.

Международный учебно-научный центр трансфера фармацевтических и биотехнологий, Москва

Целью данной работы является создание математических и компьютерных моделей, алгоритмов расчета и программного обеспечения, которые позволят исследовать влияние условий гелирования неорганических кремниевых аэрогелей на их конечную структуру. Для достижения поставленной цели были проанализированы различные методы генерации структур неорганических аэрогелей, разработаны алгоритмы и программное обеспечение, а также произведена оценка результатов математического моделирования.

Первым рассматриваемым для реализации методом был метод ограниченной диффузией кластерной агрегации (diffusion-limited cluster aggregation, DLCA) [1, 2], который широко используется при моделировании роста фрактальных наноструктур. Суть данного метода заключается в поступлении из удаленного источника броуновским движением частиц (глобул) и агрегации их с центром кластеризации или уже образовавшимся кластером до получения конечной структуры с заданными параметрами. Данный метод является основополагающим, лёгким в реализации и требует небольшого количества системных ресурсов. Недостатком же данного метода является тот факт, что он дает лишь приблизительную оценку внутренней структуре пористых веществ, не давая возможности вносить существенные изменения в её характеристики.

Вторым рассматриваемым, и более подходящим для данной задачи методом является метод ограниченной реакцией кластерной агрегации (reaction-limited cluster aggregation, RLCA), который, в свою очередь, является логическим продолжением метода DLCA. Особенность RLCA заключается в том, что слипание частиц при столкновении, во время генерации структуры происходит с заданной вероятностью. Таким образом, частица агрегируется не всегда и проходит вглубь уже образовавшегося кластера, что позволяет получить более разветвленную внутреннюю структуру.

Основными характеристиками получаемой структуры являются площадь удельной поверхности, а также распределение пор по размерам. Данные характеристики находятся в непосредственной зависимости от фрактальной размерности получаемых структур, поскольку, в данном случае, фрактальная размерность представляет собой так называемую разветвленность.

В рамках текущей работы метод моделирования фрактального роста наноструктур RLCA был модифицирован для контролируемого варьирования характеристик получаемых структур, путем получения заданной фрактальной размерности, которая, свою очередь, зависит от pH при проведении «золь-гель» процесса [3].

Изменения, внесенные в оригинальный метод, заключаются в следующем: вероятность того, что частица слипнется с уже образовавшимся кластером не является константой, заданной пользователем, а высчитывается в каждом отдельном случае, исходя из количества глобул, сцепленных с той глобулой, с которой происходит столкновение.

Вероятности, зависящие от количества соседних глобул, рассчитываются исходя из условий гелирования моделируемого аэрогеля. Данные вероятности были получены исходя из проведенных экспериментов, в которых анализировалась зависимость между pH при проведении «золь-гель» процесса и характеристиками полученных аэрогелей, таких как площадь удельной поверхности и распределение пор по размерам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Eggersdorfer M., Pratsinis S. The structure of agglomerates consisting of polydisperse particles // *Aerosol Science and Technology*. – 2012. – Т. 46, № 3. – С. 347-353.
- [2] Rinewalt J., Noles W., Comer J. MODELING OF PARTICLE AGGREGATION PROCESSES //
- [3] Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Masson E., Pizzi A., Celzard A. Impact of depressurizing rate on the porosity of aerogels // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2012. – Т. 152. – С. 240-245.

ORY-16

**SIMULATION OF FORMATION OF FRACTAL TYPE NANOSTRUCTURES
WITH "SOL-GEL" PROCESS CONDITIONS INFLUENCE**

Tyrtysnikov A.Yu., Lebedev I.V., Ivanov S.I., Mehshutina N.V.

International Science and Education Center for Transfer of Biopharmaceutical Technologies, Moscow

The goal of this work is creation of mathematical and computer models, calculation algorithms and software which will allow to study the influence of inorganic silica-based aerogels gelation conditions on its structure. To achieve this goal various structure generation methods were analyzed, algorithms and software were developed. Also the mathematical modeling results were evaluated.

The first considered for the implementation method was diffusion-limited cluster aggregation (DLCA) [1, 2] which is widely used for modeling the growth of fractal nanostructures. In this method particle moves from a distant source simulating Brownian motion and aggregates with clusterization center or formed cluster. This process lasts until structure reaches set parameters. This method is a basic, easy to implement and requires a small amount of system resources. The disadvantage of this method is the fact that it provides only a rough evaluation of the porous materials internal structure, preventing to make significant changes in its characteristics.

The second method is reaction-limited cluster aggregation (RLCA) which is more suitable for considering objective. RLCA is a logical extension of DLCA. The feature of method is that cluster aggregation occurs with a set probability. By this means particle aggregates not always and moves deep into the cluster. That allows more branched internal structure.

The basic characteristics of obtained structure are specific surface area and pore size distribution. These characteristics depends on fractal dimension of obtained structure because in that case fractal dimension represents structure branching.

In the current work RLCA was modified to adjust obtained structure characteristics by obtaining a predetermined fractal dimension which depends on pH of sol-gel process [3].

Changes made to the original method, are as follows: aggregation probability of the particle is not constant. It is calculated in each single case on account of amount of particles, aggregated with particle with which collision occurs.

Probabilities depending on the amount of neighbor particles are calculated on account gelation conditions of modeled aerogel. These probabilities were obtained from provided experiments. In these experiments the relationship between sol-gel pH and obtained aerogel characteristics such as specific surface area and pore size distribution was analyzed.

REFERENCES

- [1] Eggersdorfer M., Pratsinis S. The structure of agglomerates consisting of polydisperse particles // *Aerosol Science and Technology*. – 2012. – T. 46, № 3. – C. 347-353.
- [2] Rinewalt J., Noles W., Comer J. MODELING OF PARTICLE AGGREGATION PROCESSES //.
- [3] Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Masson E., Pizzi A., Celzard A. Impact of depressurizing rate on the porosity of aerogels // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2012. – T. 152. – C. 240-245.

**ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОГО СПЕЙСЕРА НА
СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА СШИТЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ
СОПОЛИМЕРОВ ПРИ ДИСПЕРСИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МЕТАКРИЛАТА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА
УГЛЕРОДА**

Пудовкина Г.И.¹, Тимашев П.С.¹, Чурбанов С.Н.¹, Акованцева А.А.¹,
Баграташвили В.Н.¹, Бузник В.М.²

¹ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Троицк

²Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

pudovkina.il.galina@gmail.com

Микроструктура материалов определяет его функциональные свойства: механические характеристики, биосовместимость, фотокаталитическую активность. В этой связи среда сверхкритического диоксида углерода (scCO_2) может быть использована для контролируемой функционализации материалов, для которых не могут быть использованы традиционные методы модификации. Целью настоящей работы явилась формирование композитного материала, обладающего повышенными прочностными свойствами, при проведении сополимеризации метилметакрилата в присутствии сшивающих агентов в матрице вспененного политетрафторэтилена (ПТФЭ) в среде scCO_2 . Выбор вспененного ПТФЭ был обусловлен его устойчивостью к воздействию температуры, низким коэффициентом трения, а также исключительной химической инертностью и термической стойкостью, превосходящей многие природные и синтетические пластики.

Были получены образцы пленок на основе ПТФЭ в присутствии полиэтиленгликоля диакрилата (ПЭГДА) и этиленгликоля диметакрилата (ЭГДМА). Проведена оценка механических свойств от содержания сшивающих агентов. Показано, что максимальная механическая прочность достигается при содержании 10 мас.% ЭГДМА и предварительной опрессовке пленки ПТФЭ.

ORY-17

**EFFECT OF THE LENGTH OF THE HYDROCARBON SPACER ON THE
STRUCTURAL PROPERTIES OF CROSSLINKED FLUOROPOLYMER
COPOLYMERS IN THE DISPERSION COPOLYMERIZATION OF
METHACRYLATE IN A SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE**

Pudovkina G.I.¹, Timashev P.S.¹, Churbanov S.N.¹, Akovantseva A.A.¹,
Bagratashvili V.N.¹, Buznik V.M.²

¹*Institute of Photonic Technologies, Federal Research Center "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow*

²*Institute of Metallurgy and Material Science RAS, Moscow*

pudovkina.il.galina@gmail.com

The microstructure of the materials determines its functional properties: mechanical characteristics, biocompatibility, photocatalytic activity. The supercritical carbon dioxide (scCO₂) can be used for the controlled functionalization of materials for which traditional modification methods can not be used.

The report presents the results of the formation in supercritical CO₂ a composite material (a copolymer of methyl methacrylate in the presence of crosslinking agents in a matrix of foamed polytetrafluoroethylene (PTFE)) with enhanced mechanical properties. The choice of foamed PTFE was due to its resistance to temperature, low coefficient of friction, and also exceptional chemical inertness and thermal resistance, superior to many natural and synthetic plastics.

Samples of PTFE-based films were prepared in the presence of polyethylene glycol diacrylate (PEGDA) and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA). The mechanical properties of the cross-linking agents were evaluated. It is shown that the maximum mechanical strength is achieved with a content of 10% by weight of EGDMA and preliminary pressure testing of the PTFE film.

СТРАТЕГИИ ЛАЗЕРНОГО СКФ-СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ПОРАХ ПРОЗРАЧНЫХ НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бекин А.Н.¹, Аракчеев В.Г.¹, Минаев Н.В.², Рыбалтовский А.О.³,

Баграташвили В.Н.², Морозов В.Б.¹

¹*Физический факультет и Международный учебно-научный лазерный центр МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

²*ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Троицк*

³*Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына, Москва*

bekin.aleksey@physics.msu.ru

В докладе рассмотрены возможности лазероиндуцированного СКФ-синтеза металлических наночастиц (НЧ) в порах прозрачных диэлектриков и представлены результаты диагностики серебряных НЧ, синтезированных в порах нескольких нанопористых материалов: аэрогеля, нанопористого стекла, олигоуретанметакрилата. В рамках разработанного подхода пористый образец импрегнируется серебросодержащим прекурсором, растворённым в СК двуокиси углерода или в этиловом спирте. Восстановление атомов серебра стимулируется лазерным облучением и проводится либо непосредственно в сверхкритических условиях, либо на воздухе после разгерметизации кюветы. Регистрация спектров экстинкции проводится в процессе синтеза в режиме реального времени, что позволяет наблюдать динамику формирования НЧ в режиме «in-situ» (рис.1). Размер и форма НЧ могут быть охарактеризованы по измеренным спектрам на основании расчётов плазмонного поглощения. Представлен сравнительный анализ результатов таких расчётов с данными, полученными методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

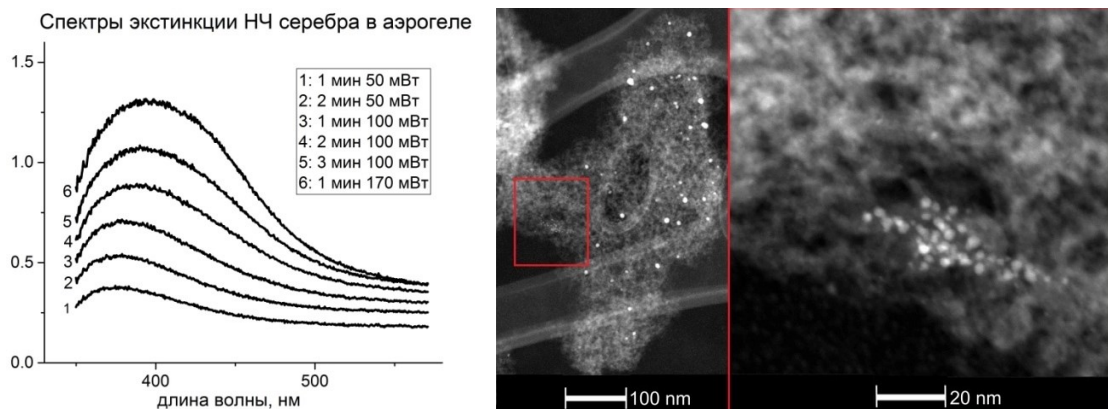


Рис. 1: Спектры экстинкции (слева) НЧ серебра, синтезированных в аэрогеле после облучения лазером на длине волны 405 нм при разной мощности излучения и времени облучения. Образец аэрогеля импрегнировался СК раствором $\text{Ag}(\text{hfac})\text{COD}$. ПЭМ-изображение образца (посередине) и увеличенный фрагмент выделенного участка (справа).

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФ № 14-33-00017 и РФФИ № 16-02-01022-а.

ORY-18

**STRATEGIES OF LASER SCF SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES
IN TRANSPARENT NANOPOROUS MATERIALS**

Bekin A.N.¹, Arakcheev V.G.¹, Minaev N.V.², Rybaltovskii A.O.³,
Bagratashvili V.N.², Morozov V.B.¹

¹*Department of Physics and International Laser Center, Moscow State University,
Moscow*

²*Institute of Laser and Information Technology, Russian Academy of Sciences,
Troitsk*

³*Skobel'tsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, Moscow*

bekin.aleksey@physics.msu.ru

We discuss methodology and recent advances in laser-induced SCF synthesis of metal nanoparticles (NPs) and present the results on diagnostics of silver NPs in the pores of several nanoporous transparent matrices: aerogel, nanoporous glass, and oligo(urethane methacrylate). Within the developed approach, a porous sample is impregnated by a silver precursor dissolved in supercritical carbon dioxide or ethanol. Conversion of the precursor into the NPs is stimulated by laser irradiation of the samples under supercritical conditions or at ambient atmosphere after depressurization. The extinction spectra of the composites are measured during the synthesis process, thus the dynamics is observed in real-time (fig. 1). The size and shape of the NPs are estimated by fitting the spectral line shape, providing fast “in-situ” diagnostics. The results of the estimation show a good qualitative agreement with the data obtained by transmission electron microscopy.

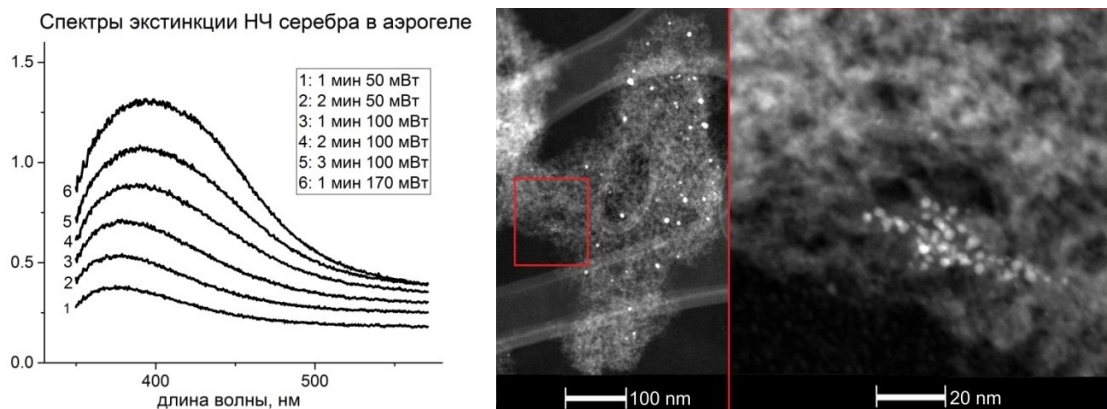


Fig. 1: Extinction spectra (left) of Ag NPs synthesized in silica aerogel impregnated by a SC CO₂ solution of Ag(hfac)COD after laser irradiation performed at 405 nm at different radiation power and exposition time (the values are shown in the insertion). TEM-image of the composite (middle) and magnified image of the selected area (right).

This work was performed with financial support of RSCF (grant No. 14-33-00017) and RFBR (grant No. 16-02-01022-a).

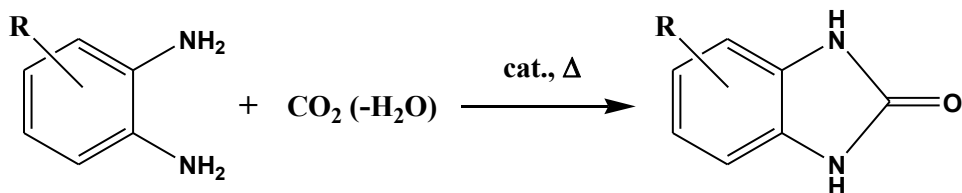
**ЦИКЛИЗАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ В
СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ
2-ЭТИЛГЕКСАНОАТОМ ОЛОВА**

Панов Ю.М., Эрхова Л.В., Балыбин А.Г., Крутько Д.П., Леменовский Д.А.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

nid44@yandex.ru

Реакции алифатических диаминов с диоксидом углерода, приводящие к циклическим или линейным производным мочевины, протекают достаточно легко и хорошо известны [1]. Напротив, ароматические диамины по отношению к CO_2 драматически менее активны.

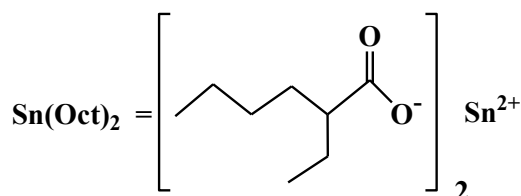
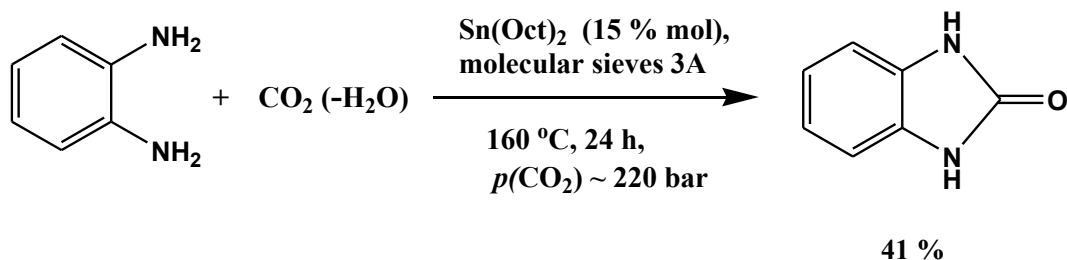


Лишь в последние годы удалось добиться прогресса в этом направлении при использовании в качестве катализаторов поливольфраматов [2, 3] или ионных жидкостей на основе супероснований [4]. В обоих вариантах для получения высоких (~90%) выходов циклических продуктов, исходя из о-фенилендиамина или его производных, требуются жесткие условия (120-140 °С, время реакции ~24-40 ч., количество катализатора – 10 - 100% mol). Преимуществом процесса, с участием $(\text{TBA})_2(\text{WO}_4)$ (15% mol), является низкое давление (1-20 бар) CO_2 , недостатком – использование недешевых катализатора и растворителя (N-метилпирролидона).

В предлагаемом нами варианте циклизации используется 2-этилгексаноат олова(II), который, в отличие от $(\text{TBA})_2(\text{WO}_4)$ и $[\text{DBUH}][\text{OAc}]$, является весьма доступным при сравнимой активности. Более того, процесс не требует растворителя.

В качестве модельной реакции мы выбрали циклизацию о-фенилендиамина с образованием бензимидазол-2-она. Циклизация происходит без образования побочных продуктов. Степень конверсии увеличивается при повышении

температуры, увеличения времени реакции и количества катализатора. Использование молекулярных сит в качестве водоотнимающего агента повышает выход целевого продукта в ~2 раза. В настоящее время условия реакции, приведенные на схеме, оптимизируются с целью увеличения выхода циклического продукта.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carbon Dioxide as Chemical Feedstock. Ed. by M. Aresta. WILEY-VCH, Weinheim, 2010, 394 pp.
2. Keigo Kamata, Toshihiro Kimura, Hanako Sunaba, Noritaka Mizuno. *Catalysis Today*, 2014, 226, 160–166.
3. Toshihiro Kimura, Keigo Kamata, and Noritaka Mizuno. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 6700–6703.
4. Bo Yu, Hongye Zhang, Yanfei Zhao, Sha Chen, Jilei Xu, Leiduan Hao, and Zhimin Liu. *ACS Catal.*, 2013, 3, 2076–2082.

ORY-19

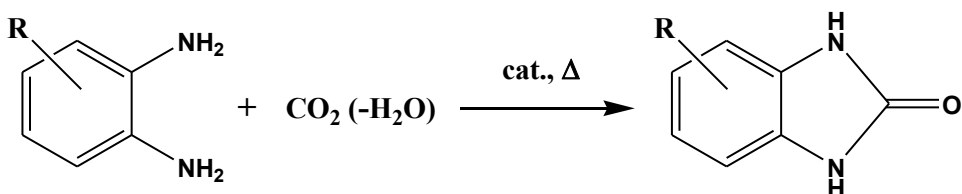
CYCLIZATION OF AROMATIC DIAMINES IN THE SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE MEDIA CATALYZED BY TiN(II) 2-ETHYLHEXANOATE

Panov Yu.M., Erkhova L.V., Balybin A.G., Krut'ko D.P., Lemenovskii D.A.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow

nid44@yandex.ru

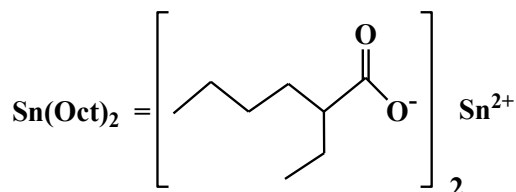
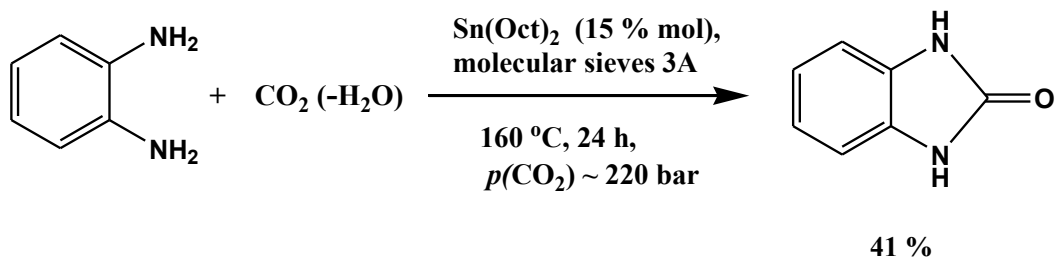
Reactions of aliphatic diamines with carbon dioxide leading to cyclic or linear urea derivatives proceed rather easily and are well-known [1]. Aromatic diamines, though, appear to be dramatically less active.



Only in last few years progress in this direction was achieved by using polytungstates [2, 3] or ionic liquids of superbases nature [4] as catalysts. In both cases severe conditions are required (120-140°C, reaction time ~ 24-40 h, catalyst amount – 10 - 100% mol) in order to obtain high (~ 90%) yields of the cyclic products from *o*-phenylenediamine or its derivatives. Process involving (TBA)₂(WO₄) (15% mol) requires low CO₂ pressure (1 to 20 bar), however, catalyst and solvent (N-methylpyrrolidone) are quite expensive.

Our cyclization method involves tin(II) 2-ethylhexanoate as a catalyst, which price is much lower with almost the same reactivity as (TBA)₂(WO₄) and [DBUH] [OAc]. Moreover, the process requires no solvent.

Cyclization of *o*-phenylenediamine giving benzimidazol-2-one was chosen as model reaction. No byproducts are formed in this process. Increasing temperature, reaction time and amount of catalyst leads to higher conversion rate. The use of molecular sieves as dehydrating agent improves the yield of the product up to *ca.* 2 times. Nowadays the reaction conditions depicted at scheme below are being optimized for the benzimidazolone yield increasing.



REFERENCES

1. Carbon Dioxide as Chemical Feedstock. Ed. by M. Aresta. WILEY-VCH, Weinheim, 2010, 394 pp.
2. Keigo Kamata, Toshihiro Kimura, Hanako Sunaba, Noritaka Mizuno. *Catalysis Today*, 2014, 226, 160–166.
3. Toshihiro Kimura, Keigo Kamata, and Noritaka Mizuno. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 6700–6703.
4. Bo Yu, Hongye Zhang, Yanfei Zhao, Sha Chen, Jilei Xu, Leiduan Hao, and Zhimin Liu. *ACS Catal.*, 2013, 3, 2076–2082.

**СВЕРХКРИТИЧЕСКОЕ АНТИСОЛЬВЕНТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ:
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА МОРФОЛОГИЮ ОСАЖДАЕМЫХ
КРИСТАЛЛОВ**

Воробей А.М.^{1,2}, Покровский О.И.², Паренаго О.О.^{1,2}, Лунин В.В.^{1,2}

¹*Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва*

²*Институт общей и неорганической химии РАН, Москва*

vorobei@supercritical.ru

Сверхкритическое антисольвентное осаждение (SAS – Supercritical AntiSolvent) представляет собой метод получения микронных и субмикронных частиц заданной морфологии с узким распределением по размеру. Суть процесса SAS состоит в том, что раствор вещества, нерастворимого в сверхкритическом CO₂ (СК-CO₂), через узкое сопло распыляют в сосуд, через который одновременно пропускают СК-CO₂. Смешение раствора с сверхкритическим флюидом приводит к пересыщению раствора и выпадению в осадок микронизируемого вещества. Органический растворитель подбирается таким образом, чтобы он смешивался с потоком CO₂ и полностью выводился из камеры осаждения. Одним из важных преимуществ метода SAS является большое количество параметров, такие как температура, давление, скорости потока раствора и СК-CO₂ и т.д. Варьированием этих параметров можно целенаправленно и тонко управлять морфологией и размером получаемых частиц. Однако для полноценного использования этой возможности требуется детальное исследование влияния параметров процесса антисольвентного осаждения на результаты микронизации. Для аморфных частиц, получаемых методом SAS, такое влияние изучено достаточно хорошо, и существуют качественные модели, позволяющие производить направленное осаждение частиц заданной морфологии. Для кристаллических веществ процессы, происходящие при SAS-осаждении, более сложны, и такие модели на сегодняшний день отсутствуют. Целью данной работы являлось исследование влияния параметров процесса SAS на морфологию и размер осаждаемых кристаллов. Особое внимание было

уделено влиянию типа растворителя и концентрации кристаллизуемого вещества в растворе.

В качестве модельных объектов были выбраны три дикарбоновые кислоты (щавелевая, малоновая и янтарная), парацетамол, сальбутамол, моксифлоксацин и левофлоксацин. Показано, что используемый для осаждения растворитель оказывает значительное влияние на морфологию осаждаемых кристаллов. Все используемые растворители можно разделить на несколько основных групп, из которых особенно отчётливо можно выделить две. Установлена корреляция между морфологией получаемых частиц и некоторыми физико-химическими параметрами растворителей, в частности диэлектрической проницаемостью и кинематической вязкостью. При использовании растворителей первой группы, которые характеризуются высокой диэлектрической проницаемостью, (ДМСО, ДМФА и др.) наблюдается образование кристаллов «иглообразной» формы, сильно вытянутых в одном из направлений. При использовании растворителей с низкой диэлектрической проницаемостью (хлоралканы, этилацетат и т.д.) морфология осаждаемых кристаллов иная: они представляют собой ажурные пластинки.

Показано, что зависимость среднего размера частиц кристаллических веществ от концентрации вещества в растворе может быть немонотонной, в отличие от аморфных веществ. На кривой данной зависимости существует три области, отвечающие разным механизмам кристаллизации. Полученные концентрационные кривые также могут быть разделены на несколько групп в зависимости от используемого растворителя.

Установлено, что наблюдается существенная разница в характере зависимости морфологии осаждаемых частиц от давления между аморфными и кристаллическими веществами. Показано, что существует два режима кристаллизации: в однофазной и двухфазной областях в системе CO_2 – раствор. При работе в двухфазной области для кристаллических веществ, в отличие от аморфных, наблюдается не сферическая морфология частиц, а игольчатая или пластинчатая. Увеличение давления и связанный с ним переход в однофазную

область может приводить к формированию частиц сферической формы, что также отличает SAS кристаллических веществ от аморфных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант № 17-03-01134.

SUPERCRITICAL ANTISOLVENT PRECIPITATION: INFLUENCE OF SOLUTION COMPOSITION ON MORPHOLOGY OF CRYSTALS PRECIPITATED

Vorobei A.M.^{1,2}, Pokrovskiy O.I.², Parenago O.O.^{1,2}, Lunin V.V.^{1,2}

¹*Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow*

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

vorobei@supercritical.ru

Supercritical antisolvent precipitation (SAS) is a method for preparation of micron and submicron particles which allows obtaining particles with narrow size distribution and controlled morphology. The main idea behind SAS method is that solution of a substance insoluble in supercritical CO₂ (SC-CO₂) is sprayed through a narrow nozzle into a vessel through which SC-CO₂ flows. Mixing of a solution and a supercritical fluid results in a supersaturation and precipitation of the micronized substance. Organic solvent miscible with CO₂ is taken for solution preparation so that after spraying it mixes with CO₂ and gets totally removed from the precipitation vessel. One of important advantages of SAS method is large number of process parameters, such as temperature, pressure, solution and SC-CO₂ flow rates *etc.* Variety of these parameters gives a chance to accurately control particle morphology. However, detailed study of influence of SAS parameters on micronization results is required for full-blooded use of this opportunity. Such influence is well understood for amorphous particles obtained by SAS and there are qualitative models, which allow carrying out directional precipitation of particles with desired morphology. SAS precipitation of crystalline particles is more complicated and there is no qualitative description of it so far. The aim of this work is the investigation of influence of SAS parameters on size and morphology of crystalline particles. Special attention is paid to the influence of solvent type and concentration of target substance in the solution.

Three dicarboxylic acids (oxalic, malonic and succinic), paracetamol, salbutamol, moxifloxacin and levofloxacin were chosen as model compounds. It is shown that solvent used for precipitation significantly influences crystals morphology. All tested

solvents can be divided into several groups. Two of them can be distinguished particularly definitively. It is noted that there is a correlation between morphology of particles and several physico-chemical parameters of solvents, in particular dielectric constant and kinematic viscosity. It is shown that use of solvents with high dielectric constant (DMSO, DMF *etc.*) results in the formation of needle-like crystals elongated in one direction. The use of solvents with low dielectric constant (chloroalkanes, ethyl acetate *etc.*) leads to a completely different morphology, namely plate-like.

It is shown that, contrary to what's known for amorphous substances, the dependence of average particle size on initial concentration of the substance in the solution can be non-monotonous. Three intervals could be recognized on these curves which correspond to different crystallization mechanisms. Concentration curves can be also divided into several groups depending on solvent used.

Another difference between amorphous and crystalline substances is the type of dependence on pressure. It is demonstrated that there are two regimes of crystallization, namely single-phase and two-phase region in CO₂ – solution system. Precipitation of crystal substances from a two-phase system leads to the formation of needle-like particles instead of spherical particles, which are typical for amorphous substances in these conditions. The increase of pressure associated with the transition into a single-phase region can lead to the formation of spherical particles, which also differs SAS of crystalline substances from amorphous ones.

The work has been financially supported by Russian Foundation for Basic Research, grant 17-03-01134.

**ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СПИРТОВ: ГИДРИРОВАНИЕ
НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Филиппов А.А.^{1,2}, Чибиряев А.М.^{1,2}, Мартьянов О.Н.^{1,2}

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

²*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск*

a.filippov@g.nsu.ru

Как известно, восстановительная способность спиртов реализуется, прежде всего, через реакции переноса водорода (РПВ), в которых они демонстрируют высокие Н-донорные свойства, окисляясь при этом до соответствующих карбонильных соединений – кетонов и альдегидов. РПВ могут быть реализованы как в каталитическом, так и в некаталитическом варианте, что значительно расширяет синтетический диапазон данной реакции.

Основные задачи, которые в настоящее время решают исследователи при изучении РПВ, связаны с выявлением приемлемых реакционных условий, в которых данное превращение может быть реализовано максимально эффективно, в первую очередь – через поиск катализаторов и эффективного Н-донора. Очевидно, что подобная узкая направленность исследований не способствует более глубокому развитию данного синтетического подхода. Целью настоящего исследования являлось изучение реакционной способности некоторых низших спиртов в РПВ. Основной акцент в работе был сделан на расширении круга органических субстратов, способных претерпевать данное превращение под действием спиртов, и выявлении неких общих закономерностей реакции.

В работе рассматриваются результаты сравнительного анализа каталитического и некаталитического восстановления органических соединений, содержащих изолированные С=С и С=О связи. РПВ были проведены в сверхкритических спиртах при повышенных температурах вплоть до 350°C. Было установлено, что использование скелетного никеля в качестве гетерогенного катализатора позволяет проводить эти же реакции в более мягких температурных условиях.

Так, например, конверсия монотерпенового кетона ментона в сверхкритическом изопропанолe при 350°C достигает 70% за 5 часов, тогда как в присутствии никеля конверсия достигает практически 100% даже при 150°C. В докладе представлены различия в реакционной способности низших алифатических спиртов при варьировании реакционных условий.

ORY-21

REDUCTIONS BY SUPERCRITICAL ALCOHOLS: HYDROGENATION OF UNSATURATED ORGANIC COMPOUNDS

Philippov A.A.^{1,2}, Chibiryaev A.M.^{1,2}, Martyanov O.N.^{1,2}

¹*Boriskov Institute of Catalysis, Siberian branch of the RAS, Novosibirsk*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk*

a.filippov@g.nsu.ru

Reducing ability of alcohols is known to be realized mainly *via* the hydrogen transfer reactions (HTR), in which they demonstrate high H-donor properties being oxidized to corresponding carbonyl compounds – aldehydes or ketones. HTRs can be realized with or without heterogeneous catalysts and cover a wide range of synthetic reactions.

Currently, the main efforts of the researches in the field of HTRs studies are related to the optimization of the reaction conditions to get the most effective reduction and the searching for effective catalysts and H-donors. Unfortunately, such a narrow focus of the studies does not stimulate the development of this approach. The objective of this work is to study the reactivity of some lower alcohols at sub- and supercritical conditions *via* the expansion of the range of different organic substrates for HTRs and reveal the general patterns of the reaction.

The comparative results of catalytic and non-catalytic reduction of organic compounds containing unconjugated C=C and C=O bonds will be discussed in the presentation. HTRs without a heterogeneous catalyst were carried out in alcohols at high temperature up to 350°C including the supercritical ones. It has been shown that the use of skeletal nickel as a heterogeneous catalyst provides milder reaction conditions together with higher yields. For example, a conversion of monoterpene ketone menthone in supercritical isopropanol achieves 70% at 350°C for 5 h. At the same time, a conversion is almost 100% with Raney nickel even at 150°C. The difference of the reactivity between lower aliphatic alcohols at catalytic and non-catalytic conditions will be discussed in the presentation.

**ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА НЕОДИМА, ВВЕДЁННОГО В СРЕДЕ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПОЛИМЕРНЫЕ
МАТРИЦЫ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ**

Каплин В.С.¹, Копылов А.С.¹, Глаголев Н.Н.¹, Бурдуковский В.Ф.²,
Тимашев П.С.³, Акованцева А.А.³, Соловьёва А.Б.¹

¹*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва*

²*Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ*

³*ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Троицк*

piroklas@mail.ru

Проведена импрегнация термопластичных полимеров молекулами ацетилацетонанеодима(III) ($\text{Nd}(\text{Acac})_3$) в сверхкритическом диоксиде углерода (СК-СО_2) и изучены особенности флуоресценции системы $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ /полимер в зависимости от строения матрицы. Использовали три полимерных материала в виде плёнок: олигоуретанметакрилат (ОУМ-5) (900 мкм), поликарбонат LEXAN 8010(ПК) (375 мкм) и фторопласт-42 (Ф-42) (360 мкм). Импрегнацию проводили в сверхкритической среде при температуре 90°C и давлении 180 бар, в результате чего была получена серия образцов с массовым содержанием $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ от 0,25% до 2,4%, которое оценивалось весовым методом. Были изучены спектры флуоресценции импрегнированных полимеров и показано, что в импрегнированных образцах появляются новые полосы флуоресценции с максимумами при 503 нм (ОУМ-5, ПК, Ф-42) и 300 нм (ОУМ-5 и ПК), не наблюдаемые в растворах $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ (ацетон, хлороформ). При этом в спектрах флуоресценции всех импрегнированных образцов фиксируется полоса при 420 нм, наблюдаемая также в растворах $\text{Nd}(\text{Acac})_3$. Можно полагать, что появление полосы флуоресценции при 300 нм в спектре $\text{Nd}(\text{Acac})_3$, введенного в матрицы ОУМ-5 и ПК, имеющих в структуре ароматические группировки, связано с взаимодействием электронной подсистемы $\text{Nd}(\text{Acac})_3$ с фрагментами структуры этих полимеров.

Кроме того, импрегнация молекулами ацетилацетоната неодима полибензимидазола, особенностью которого является наличие собственной флуоресценции с максимумами полос при 421 и 504 нм, привела к возрастанию интенсивности полос флуоресценции полимера более чем в 3 раза.

**SPECIAL FEATURES OF SPECTRAL CHARACTERISTICS OF
NEODYMIUM ACETYLACETONATE INTRODUCED IN THE MEDIUM
OF SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE IN POLYMERIC MATRICES OF
VARIOUS NATURE**

Kaplin V.S.¹, Kopylov A.S.¹, Glagolev N.N.¹, Burdukovsky V.F.², Timashev P.S.³,
Akovantseva A.A.³, Solov'eva A.B.¹

¹*N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, RAS, Moscow*

²*Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude*

³*Research center "Crystallography and Photonics", RAS, Troitsk*

piroklas@mail.ru

The impregnation of thermoplastic polymers by neodymium (III) acetylacetonate molecules in supercritical carbon dioxide was carried out. Fluorescence features system Nd(Acac)₃/polymer were studied depending on a matrix structure. Three materials were used in the form of films: oligourethanmethacrylate (OUM-5) (900 μm), Polycarbonate LEXAN 8010 (PC) (375 μm) and fluoropolymer-42 (F-42) (360 μm). Impregnation was carried out in a supercritical medium at 90°C and 180 bar. As a result, a series of samples was obtained with a mass content Nd(Acac)₃ from 0,25% to 2,4%, which was estimated by the mass method. The fluorescence spectra of impregnated polymers were studied and it was shown that in impregnated samples new fluorescence bands appear with maxima at 503nm (OUM-5, PC, F-42) and 300 nm (OUM-5 and PC), was not observed in solutions of Nd(Acac)₃ (acetone, chloroform). In this case, in the spectra fluorescence of all impregnated samples a band at 420 nm was fixed, also observed in solutions Nd(Acac)₃. It can be assumed that appearance of the fluorescence band at 300 nm in the spectrum Nd(Acac)₃ introduced into the matrix of OUM-5 and PC which have in structure aromatic groupings, is due to the interaction of the electronic subsystem Nd(Acac)₃ with fragments of the structure of these polymers.

Besides, impregnation of polybenzimidazole (PBA) by molecules of acetylacetonate neodymium, a feature of which (PBA) is the presence of intrinsic fluorescence, with maxima of bands at 421 nm and 504 nm, led to an increase in intensity of bands fluorescence of the polymer more than three times.

ДИФФУЗИОННО-ОПТИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА СТРУКТУРНОЙ МОДИФИКАЦИИ СКФ-СИНТЕЗИРУЕМЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исаева А.А., Исаева Е.А., Самойлов Л.В., Зимняков Д.А.

*Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.,
Саратов*

isanna.1987@mail.ru

В работе представлены результаты экспериментальных исследований особенностей формирования структуры высокопористых полимерных матриц с использованием метода диффузионно-волновой спектроскопии. Полимерные матрицы на основе полилактидов формировались путем вспенивания растворов полилактидов в сверхкритическом диоксиде углерода в результате уменьшения давления в рабочем объеме реактора. В экспериментах применен метод диффузионно-волновой спектроскопии полного поля, являющийся аналогом мультиспекловой диффузионно-волновой спектроскопии. Ввод зондирующего лазерного излучения в рабочую зону реактора осуществлялся через сапфировые окна. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

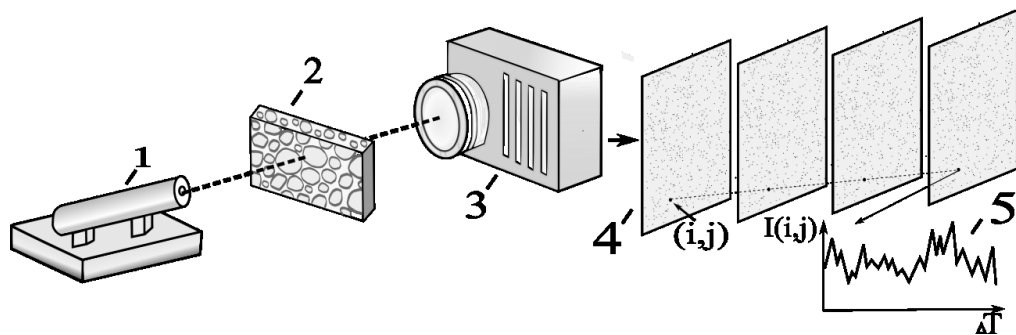


Рис.1. Схема экспериментальной установки для диффузионно-волнового анализа процесса формирования структуры высокопористых полимерных матриц: 1 – He-Ne лазер, ($\lambda=632$ нм, 5 мВт); 2 – исследуемый образец (СКФ-реактор не показан); 3 – CMOS камера (Ortonis CR3000x2), 4 – набор анализируемых фреймов, 5 – временная развертка флуктуаций интенсивности для произвольно выбранного пикселя в наборе фреймов.

В результате проведенных исследований выявлены основные закономерности, контролирующие динамику процесса формирования структуры синтезируемых

пористых матриц на микроскопическом уровне для различных условий вспенивания исходных материалов.

**OPTICAL DIFFUSION DIAGNOSTICS OF THE STRUCTURE
MODIFICATION OF SCF-SYNTHESIZED POROUS MATERIALS**

Isaeva A.A., Isaeva E.A., Samoilov L.V., Zimnyakov D.A.

Yury Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov

isanna.1987@mail.ru

In this work we present the results of experimental study of the peculiarities of structure formation for the high-porous polymeric matrices with the use of diffusing-wave spectroscopy. The polylactide-based polymeric matrices were synthesized using the foaming of polylactide solutions in the supercritical carbon dioxide due to the depressurization of the active zone of reactor. We used the method of full-field diffusing-wave spectroscopy, which is similar to the multispeckle diffusing-wave spectroscopy. The probe radiation reached the active zone of the reactor through the sapphire windows. The scheme of the experimental setup is shown in Figure 1.

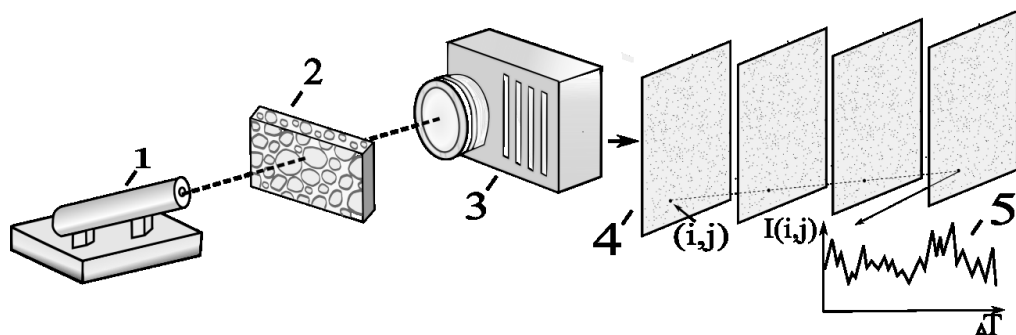


Figure 1. Scheme of the experimental setup for the diffusing-wave analysis of formation of the structure of high-porous polymeric matrices. 1 – He-Ne laser, ($\lambda=632$ nm, 5 mW); 2 – sample under study (SCF reactor is not shown); 3 – CMOS camera (Optronis CR3000x2), 4 – sequence of analyzed frames; 5 – time series of intensity fluctuations for the arbitrarily chosen pixel in the frame sequence.

As the result of the experimental study, the basic features controlling the microscopic dynamics of structure formation for synthesized porous polymeric matrices were established for the various foaming conditions.

СТ-1

ОКИСЛЕНИЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ВОДНОЙ СРЕДЕ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ

Аетов А.У., Усманов Р.А., Габитов Р.Р., Мазанов С.В., Гумеров Ф.М.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань*

aetovalmaz@mail.ru

На установках периодического и непрерывного действия проведено сверхкритическое водное окисление (СКВО) 10%-ного водного раствора уксусной кислоты в присутствии 30%-ного пероксида водорода, выступающего в качестве жидкого окислителя, количество которого рассчитывалось исходя из значения химического потребления кислорода (ХПК) исследуемой жидкости. Периодический процесс проведен при $T=673\text{K}$, $P=25\text{МПа}$ и длительности реакции от 10 до 30 минут (табл.):

Таблица Результаты определения ХПК окисления уксусной кислоты в сверхкритической воде.

Длительность реакции t , мин	10	20	30
ХПК, мг O_2 /л	8950	7300	6120

Из результатов анализа продуктов реакции прослеживается линейная зависимость эффективности процесса окисления уксусной кислоты от длительности процесса СКВО. Наименьшее значение ХПК достигалось по окончании 30 минут реакции окисления.

Непрерывный процесс окисления уксусной кислоты осуществлялся при $T=673\text{K}-748\text{K}$ и $P=25\text{ МПа}$ (объемное соотношение уксусной кислоты к перекиси 50:1).

Ниже приведены результаты эффективности процесса ($X = 1 - \frac{\text{ХПК}_{\text{кон}}}{\text{ХПК}_{\text{нач}}}$)

окисления уксусной кислоты на проточной установке СКВО (рис. 1):

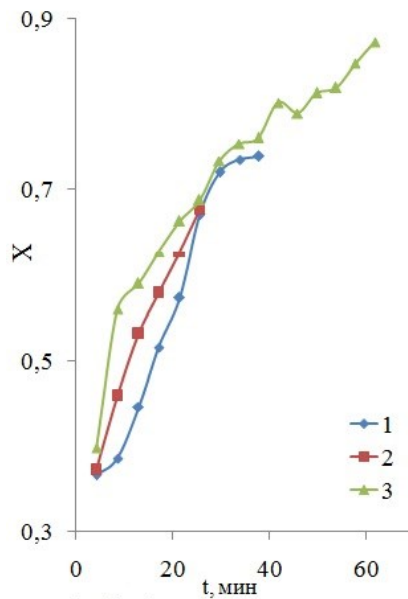


Рис. 1 – Зависимость эффективности процесса окисления уксусной кислоты от длительности процесса СКВО в непрерывном режиме:
 1 – T=673K; 2 – T=698K; 3 – T=748K. (P=25 МПа)

Из рисунка 1 видно, что процесс более эффективен при увеличении температуры и длительности процесса, и, как следствие, происходит снижение количества органических веществ в реагируемой смеси.

P-1

ACETIC ACID BURN HYDROGEN PEROXIDE IN THE AQUEOUS MEDIUM THE SUPERCRITICAL FLUID CONDITIONS

Aetov A.U., Usmanov R.A., Gabitov R.R., Mazanov S.V., Gumerov F.M.

Kazan national research technological university, Kazan

aetovalmaz@mail.ru

In plants batch and continuous conducted supercritical water oxidation (SCWO) 10% aqueous solution of acetic acid in the presence of 30% hydrogen peroxide, serving as the liquid oxidizer, which amount was calculated from the value of the chemical oxygen demand (COD) test liquid .

Batch process conducted at $T = 673$ K, $P = 25$ MPa and a reaction duration of 10 to 30 minutes (table):

Table The results of the COD acetic acid oxidation in supercritical water.

Reaction time t, min	10	20	30
COD, mgO ₂ /l	8950	7300	6120

From the analysis results of the reaction products can be traced linear dependence of the efficiency of acetic acid oxidation of the duration of SCWO process. The smallest value of COD was achieved 30 minutes after the oxidation reaction.

A continuous acetic acid oxidation process was carried out at $T = 673$ K and 748K, $P = 25$ MPa (volume ratio of acetic acid to peroxide of 50:1).

Below are the results of the process efficiency acetic acid oxidation in SCWO flow unit (Fig 1.):

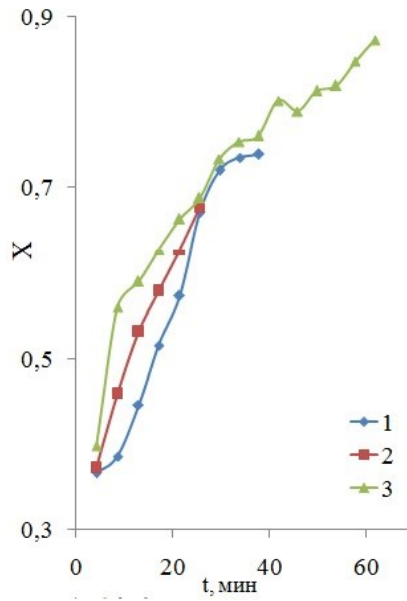


Fig. 1 - Dependence of the efficiency of the process Acetic acid oxidation on the duration of SCWO process in continuous mode:
 1 - T = 673 K; 2 - T = 698K; 3 - T = 748K. (P = 25 MPa)

Figure 1 shows that the process is more effective in increasing the temperature and processing time, and consequently, a reduction in the amount of organic matter in the reaction product.

СТ-2

РАСТВОРИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ СО₂-ТЯЖЕЛАЯ НЕФТЬ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АЗЕРБАЙДЖАНА

Рамазанова Э.Э.¹, Асадов М.М.², Алиев Э.Н.¹

¹НИИ «Геотехнологические Проблемы Нефти, Газа и Химия», Баку

²Институт Катализа и Неорганической химии НАНА, Баку

mirasadov@gmail.com

Проектирование условий, оптимизация и моделирование добычи нефтегазоконденсатных смесей с применением растворителей, при их суб- и сверхкритических флюидных (СКФ) состояниях, требует конкретных знаний о растворимости и диффузии СКФ компонентов в смесях, в частности, в тяжелой нефти и ее фракциях [1].

Физико-химические методы очистки почвы от нефтяных загрязнений, основанные на применении растворителей, в частности СКФ, проявляющих способность растворять углеводороды нефти, также получили сегодня развитие. При благоприятных условиях среды (температура, соленость, рН и т.д.) оптимально подобранные составы и критические параметры растворителей за короткое время могут позволить эффективно утилизировать нефтезагрязненные земли. Для оптимизации режимов флюидной обработки нефтяных отходов необходимы количественные представления.

Цель данной работы - изучение растворимости СКФ диоксида углерода в тяжелых нефтях и их фракциях в широком термобарическом диапазоне.

С учетом указанных нами проведены опыты по растворимости СКФ СО₂ в нефтяной среде вблизи критических параметров СО₂. Растворимость двуоксида углерода в тяжелой нефти, а также в насыщенных и ароматических УВ, смоле, асфальтене и мальтен фракции были измерены при 288, 294, 299 и 303К, соответственно. Часть результатов эксперимента представлены в таблице.

Установлено, что растворимость СКФ СО₂ в тяжелой нефти и в её фракциях увеличивается с ростом давления (от 200 до 2000 кПа) при постоянной температуре и уменьшается с увеличением температуры (от 288 до 303К). Данные растворимости СКФ СО₂ в тяжелых нефтях и их фракциях могут быть

использованы для установления корреляций между составом и свойствами компонентов нефтяной системы и контроля технологическими процессами (экстракция, очистка).

Из полученных нами экспериментальных изотерм $f(p) = V/V_{oil}$ системы СКФ CO₂ - нефть следует, что количество жидкой фазы в докритических параметрах намного больше, чем в сверхкритических параметрах CO₂. Т.е. найденные значения параметров состояния позволяют изменять устойчивость системы в докритических условиях и осуществлять флюидную растворимость.

Таблица. Растворимость СКФ CO₂ в тяжелой нефти

Давление, кПа	Растворимость, мас.%СКФ CO ₂			
	288К	294К	299К	303К
200	0.38	0.35	0.33	0.28
400	0.65	0.61	0.59	0.47
600	0.97	0.91	0.87	0.68
800	1.35	1.27	1.16	0.93
1000	1.72	1.58	1.47	1.19
1200	2.16	1.91	1.79	1.43
1400	2.64	2.31	2.14	1.73
1600	3.17	2.73	2.51	2.03
1800	3.74	3.22	2.88	2.34
2000	4.38	3.75	3.25	2.68

Литература

Asadov M.M., Ramazanova E.E., Aliev E.N. On solubility of components in fluid-heavy oil system // Book of Abstracts. IV International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics. Dedicated to the centennial of discovery of micelles. IC-CCPCM 2013. Moscow. MSU. 2013. P. 469.

**SOLUBILITY OF COMPONENTS IN THE SCF CO₂-HEAVY OIL SYSTEM
OF DEPOSITS OF AZERBAIJAN**

Ramazanova E.E.¹, Asadov M.M.² and Aliev E.N.¹

¹*"Geotechnological Problems of Oil, Gas and Chemistry" SRI, Az1143 Baku, Azerbaijan*

²*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry ANAS, Az1143 Baku, Azerbaijan*

mirasadov@gmail.com

The design of conditions, the optimization and modeling of production of oil-gas-condensate mixtures with the use of solvents, with their sub- and supercritical fluid (SCF) states, requires specific knowledge about the solubility and diffusion of SCF components in mixtures, in particular, in heavy oil and its fractions [1].

Physico-chemical methods of soil purification from oil contamination based on the use of solvents, in particular SCF, which show the ability to dissolve oil hydrocarbons, have also been developed today. Under favorable environmental conditions (temperature, salinity, pH, etc.), optimally selected compositions and critical parameters of solvents in a short time can allow efficient utilization of oil contaminated land. To optimize the fluid treatment of oil waste, quantitative representations are required. The purpose of this work is to study the solubility of SCF of carbon dioxide in heavy oils and their fractions in a wide thermobaric range. Taking this into account, we have conducted experiments on the solubility of SCF CO₂ in oil environment near the critical CO₂ parameters. The solubility of carbon dioxide in heavy oil, as well as in saturated and aromatic hydrocarbons, tar, asphaltene and maltene fraction were measured at 288, 294, 299 and 303 K, respectively. Part of the results of the experiment is presented in the table.

It was found that the solubility of SCF CO₂ in heavy oil and its fractions increases with increasing pressure (from 200 to 2000 kPa) at constant temperature and decreases with increasing temperature (from 288 to 303 K). The solubility data for SCF CO₂ in heavy oils and their fractions can be used for establishing correlations between the composition and components' properties of oil system and for technological process control (extraction, purification).

Table. Solubility of SCF CO₂ in heavy oil

Pressure kPa	Solubility, mas. % SCF CO ₂			
	288K	294K	299K	303K
200	0.38	0.35	0.33	0.28
400	0.65	0.61	0.59	0.47
600	0.97	0.91	0.87	0.68
800	1.35	1.27	1.16	0.93
1000	1.72	1.58	1.47	1.19
1200	2.16	1.91	1.79	1.43
1400	2.64	2.31	2.14	1.73
1600	3.17	2.73	2.51	2.03
1800	3.74	3.22	2.88	2.34
2000	4.38	3.75	3.25	2.68

From experimental isotherms $f(p) = V / V_{oil}$ of the SCF CO₂-oil system obtained by us, it follows that the amount of liquid phase in subcritical parameters is much larger than in the supercritical parameters of CO₂. I.e. the obtained values of the state parameters allow to change the stability of the system under subcritical conditions and to carry out the fluid solubility

References

1. Asadov M.M., Ramazanova E.E., Aliev E.N. On solubility of components in fluid-heavy oil system // Book of Abstracts. IV International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics. Dedicated to the centennial of discovery of micelles. IC-CCPCM 2013. Moscow. MSU. 2013. P. 469.

СТ-3

**УТИЛИЗАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ШЛАМОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ЖИДКОСТНОЙ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ
ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ С ПРОПАН-БУТАНОВЫМ
ЭКСТРАГЕНТОМ**

Ахметзянов Т.Р.¹, Хайрутдинов В.Ф.^{1,2}, Гумеров Ф.М.¹, Габитов Ф.Р.¹,
Фарахов М.И.²

¹*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань*

²*ООО «Инженерно-внедренческий центр «Инжсехим», Казань*

ahmetzyanov1992@bk.ru

Одним из существенных источников загрязнения окружающей среды являются не нашедшие применения нефтесодержащие отходы (нефтяные шламы), образующиеся при добыче и подготовке нефти. Нефтешламы – представляют собой многокомпонентные физико-химические системы, состоящие, главным образом из нефтепродуктов, воды и минеральных добавок (песок, глина, оксиды металлов и т.д.). Формируются они в результате аварий в системах сбора продукции скважин, в процессе подготовки нефти и сточной воды, при срывах режимов работы технологических установок, чистке промышленного оборудования и др. Эти загрязненные углеводороды, сбрасываемые, как правило, в открытые амбары, отнесены к отходам производства.

Особую остроту в последнее время проблема переработки и утилизации нефтяных шламов приобрела в старейших нефтедобывающих регионах, из-за отсутствия на протяжении многих десятилетий должного внимания со стороны недропользователей к этой проблеме и накопления этих отходов в объемах, исчисляемых сотнями тысяч тонн.

В последние годы нефтедобывающими предприятиями в производство внедряются различные технологические решения, направленные на утилизацию отходов бурения. Однако, унифицированного способа переработки нефтешламов с целью обезвреживания и утилизации не существует.

Сверхкритическая флюидная экстракционная технология переработки нефтяных шламов, предлагаемая нами, является крайне актуальной, экологически оправданной и перспективной с точки зрения экономической целесообразности и рентабельности.

В качестве экстрагента используется пропан - бутановая смесь. Критические параметры пропана и бутана согласно [1] характеризуются следующими значениями: пропан: $T_{кр}=369,82 \text{ К}$ (96.67°C), $P_{кр}=4,247 \text{ МПа}$; бутан $T_{кр}=425\text{К}$ (151.85°C), $P_{кр}=3,797 \text{ МПа}$.

Экстракционные процессы осуществлены в температурном диапазоне $85\text{-}160^\circ\text{C}$ и интервале давлений $5\text{-}50 \text{ МПа}$ [2]. Выделенный нефтепродукт при 20°C характеризуется плотностью и кинематической вязкостью, соответственно равными 880 кг/м^3 и $73.75 \text{ мм}^2/\text{с}$, содержанием серы в количестве 2.831% масс. и температурами начала и конца кипения, соответственно равными 43.6°C и 325°C .

Установлена эффективность и предпочтительность сверхкритического флюидного экстракционного процесса с пропан-бутановым экстрагентом в рамках задачи извлечения нефтепродукта из нефтяного шлама. Приведены результаты косвенной оценки узких диапазонов давлений для первой ($50\text{-}65$ бар) и второй ($110\text{-}120$ бар) кроссоверных точек изотерм растворимости исследованных нефтепродуктов в пропан - бутановом растворителе.

Исследованы растворимости чистых компонентов нефтяного шлама, таких как нафталин, антрацен и др., в СКФ пропан-бутане.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта № 17-48-160883.

1. Kay W.B. J. of Chem. Eng. Data. 1970. Vol. 15. No. 1. P. 41.

2. Ф.М. Гумеров, В.Ф. Хайрутдинов, Т. Р. Ахметзянов, Ф.Р. Габитов, З.И. Зарипов, М.И. Фарахов, А.В. Мухутдинов. СКФ-ТП. 2016. Т.11. №2. С. 75.

**DISPOSAL OF OIL SLUDGE WITH THE USE OF LIQUID AND
SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION PROCESSES WITH PROPANE-
BUTANE EXTRACTANT**

Akhmetzyanov T.R.¹, Khairutdinov V.F.^{1,2}, Gabitov F.R.¹, Gumerov F.M.¹,
Farakhov M.I.²

¹*Kazan National Research Technological University, Kazan*

²*LLC Engineering-Promotional Center "Inzhekhim, Kazan*

ahmetzyanov1992@bk.ru

1. One of the major sources of environmental pollution is found to be oil sludge, generated during oil production and treatment. Oil sludge is a multicomponent physicochemical system consisting mainly of oil-products, water and mineral supplements (sand, clay, metal oxides, etc.). They are formed as a result of accidents occurring in product collection systems of wells during the preparation of oil and waste water; they are also formed during failures of technological installations' mode and cleaning of field equipment, etc.

The problem of processing and disposal of oil sludge is particularly acute in the oldest oil-producing regions. Due to an absence of proper attention to the issue from oil-producing companies for decades, the accumulation of wastes exceeds hundreds of thousands tons.

In recent years oil-producing enterprises implement various technological solutions aimed at disposal of wastes from oil production and processing. However, a sufficiently effective and consistent method of sludge processing for the purpose of disposal and recycling is still missing.

Supercritical fluid extraction technology for oil sludge disposal, investigated in the present paper, is extremely relevant, ecologically justified and challenging in the context of economic efficiency and profitability.

Propane-butane mixture has been used as an extractant. Critical parameters of propane and butane according to [1] are characterized by the following values: propane: $T_{cr}=369,82$ K (96.67°C), $P_{cr}=4,247$ MPa; butane $T_{cr}=425$ K (151.85°C), $P_{cr}=3,797$ MPa.

2. The extraction processes have been conducted in a temperature range of 85-160°C and pressure range of 5-50 MPa. The extracted oil-product is characterized by the following values: density and kinematic viscosity at 20°C: 880 kg•m⁻³ and 73.75 mm²•sec⁻¹, respectively; sulfur content in an amount of 2.831 wt%; initial boiling temperature and final boiling temperature: 43.6°C and 325°C, respectively.

Current paper has determined the efficiency and preferability of supercritical fluid extraction process with propane-butane extractant within the task of extracting oil-product from oil sludge. Here are also presented the results of indirect estimation of short pressure ranges for the first (5-6.5 MPa) and the second (11-12 MPa) crossover points on the solubility isotherms of the investigated oil-products in propane-butane solvent.

3. Solubility of pure components of oil sludge, such as naphthalene, anthracene, etc., in subcritical fluid (SbCF) and SCF propane-butane mixtures was researched.

The work was supported by the RFBR and the Government of the Republic of Tatarstan in the framework of the scientific project No. 17-48-160883.

1. Kay W.B. J. of Chem. Eng. Data. 1970. Vol. 15. No. 1. P. 41.

2. F.M. Gumerov, V.F. Khayrutdinov, T.R. Akhmetzyanov, F. R. Gabitov, Z.I. Zaripov, M.I. Farakhov, A.V. Mukhutdinov. Sverkhkriticheskie Flyuidy. Teoriya i Praktika, 2016, Vol. 11, No. 2, pp.75.

СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO₂

Беломоина Н.М.¹, Булычева Е.Г.¹, Бегунов Р.С.², Бузин М.И.¹, Вассерман Л.А.³,
Чащин И.С.¹, Хлопотинин А.И.²

¹Институт элементарной органической химии им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва

²Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль

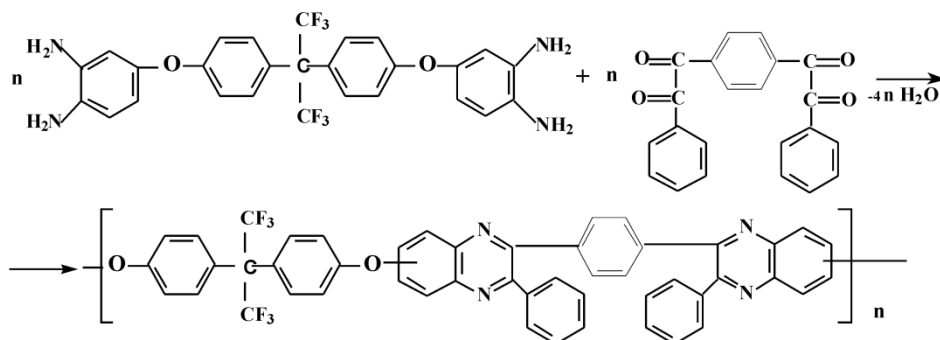
³Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, Москва

bel@ineos.ac.ru

В последнее время учеными предприняты успешные попытки синтеза некоторых представителей полигетероариленов в сверхкритическом диоксиде углерода (СК-CO₂), используемого как в качестве растворителя, так и реакционной среды при синтезе высокомолекулярных соединений [1, 2]. В данных условиях получают полимеры с повышенной химической чистотой.

В продолжение наших исследований [3,4] в СК-CO₂ были синтезированы ПФХ на основе нового фторсодержащего тетраамина - 2,2-бис[4-(3,4-диаминофенокси)фенил]гексафторпропана и изучены некоторые их свойства.

Синтез ПФХ осуществляли взаимодействием эквимолярных количеств этого тетраамина с 1,4-бис(фенилглиоксалил)бензолом при перемешивании в среде СК-CO₂ и классическим методом в растворе [5] в соответствии со схемой



Реакцию полигетероциклизации в СК-CO₂ осуществляли при температуре 50°C, давлении 15 МПа в течение 20 часов. В качестве катализаторов были использованы этиловый и бензиловый спирты, которые широко применяются в

пищевой промышленности и парфюмерии, являясь экологически безопасными «зелеными» соединениями. В результате были получены фторсодержащие ПФХ (ФПФХ) с выходом 96-99%.

ФПФХ исследованы методами вискозиметрии, рентгеноструктурного анализа, ТГА, динамического лазерного светорассеяния в растворах N-МП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саид-Галиев Э. Е., Потоцкая И. В., Выгодский Я. С. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2004. Т. 46. № 12. С. 2124–2139.
2. Беломоина Н. М., Булычева Е. Г., Нескрептова Е. В., Никитин Л. Н., Брума М. // ДАН. 2013. Т. 453. № 3. С. 286-289.
3. Беломоина Н. М., Булычева Е. Г., Никитин Л. Н., Брума М. // ДАН. 2012. Т. 446. № 4. С. 404-406.
4. Belomoina N. M., Bulycheva E. G., Nikitin L. N., Vasilyev V. G., Elmanovich I. V., Bruma M. // J. Supercritical Fluids. 2016. V. 113. P. 66-71.
5. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Травникова А. П. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1450–1454.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-03-00119).

SYNTHESIS OF FLUORINE-CONTAINING POLYPHENYLQUINOXALINES IN SUPERCRITICAL CO₂

Belomoina N.M.¹, Bulycheva E.G.¹, Begunov R.S.², Buzin M.I.¹, Wasserman L.A.³,
Chaschin I.S.¹, Clopotinin A.I.²

¹*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS, Moscow*

²*Yaroslavl State University, Yaroslavl*

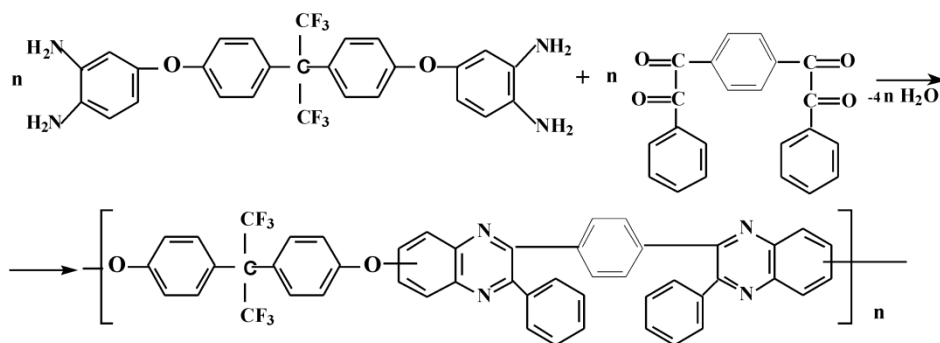
³*Emanuel Institute of Biochemical Physics, RAS, Moscow*

bel@ineos.ac.ru

Recently, scientists have made successful attempts to synthesize some polyheteroarylenes (PHA) in supercritical carbon dioxide (SC-CO₂), used as a solvent and reaction medium in the synthesis of high molecular compounds [1, 2]. Under these conditions, polymers with increased chemical purity are obtained.

In our recent investigations [3,4] PPQ, based on a new fluorine-containing tetraamine - 2,2-bis [4-(3,4-diaminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane, were synthesized in SC-CO₂ and some their properties have been studied.

The synthesis of PPQ was carried out by the interaction of equimolar amounts of this tetraamine with 1,4-bis (phenylglyoxalyl) benzene with stirring in the SC-CO₂ medium or by the classical method in solution [5] in accordance with the scheme



The polyheterocyclization reaction in SC-CO₂ was carried out at a temperature of 50°C, a pressure of 15 MPa for 20 hours. As catalysts were used ethyl and benzyl alcohols, which are widely used in the food industry and perfumery, being environmentally friendly "green" compounds. As a result, fluorine-containing PPQs (FPPQs) were obtained with a yield of 96-99%.

FPPQs were studied by the methods of viscosimetry, X-ray diffraction analysis, TGA, dynamic laser light scattering in NMP solutions.

REFERENCES

1. Said-Galiev E.E., Pototskaya I.V., Vygodskii Ya.S.//*Vysokomol. Soedin., Ser. C*, 2004, vol. 46, no. 12, pp. 2124–2139.
2. Belomoina N. M., Bulycheva E. G., Neskreptova E. V., Nikitin L. N., Bruma M. // *Dokl. Chem.*, 2013, Vol. 453, No. 3, pp. 286-289.
3. Belomoina N.M., Bulycheva E.G., Nikitin L.N., Bruma M.// *Dokl. Chem.*, 2012, vol. 446, part 2, pp. 201–203.
4. Belomoina N. M., Bulycheva E. G., Nikitin L. N., Vasilyev V. G., Elmanovich I. V., Bruma M. // *J. Supercritical Fluids*. 2016. V. 113. P. 66-71.
5. Korshak V.V., Krongauz E.S., Travnikova A.P.//*Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 1980, vol. 22, no. 7, pp. 1450-1457.

This work was financially supported by the RFBR (Grant No. 16-03-00119).

СТ-5

**СТРУКТУРА РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭТАНОЛА,
ЦИКЛОГЕКСАНОЛА И ФЕНОЛА В НОРМАЛЬНЫХ И
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

Алексеев Е.С., Богдан Т.В.

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

chemist2014@yandex.ru

Развитие технологий с использованием воды в сверхкритическом состоянии (СКВ) в качестве растворителя и/или окислителя требует знаний об изменении структуры воды и водных растворов при переходе от жидкого состояния в сверхкритическую область. Известно, что в околоскритической области и при переходе в сверхкритическое состояние происходит значительное изменение свойств воды: ионного произведения, диэлектрической проницаемости, коэффициента диффузии, кинетической и динамической вязкости, дипольного момента, плотности, – что объясняется перестройкой и исчезновением сетки водородных связей в воде [1,2]. Необычное физико-химическое поведение также показывают разбавленные (10^{-5} – 10^{-2} м. д.) водные растворы многих веществ (как органических, так и неорганических) при нормальных условиях, что тоже свидетельствует о перестройке структуры воды при образовании растворов [3-5]. Однако, как молекулы растворенного вещества влияют на перестройку структуру воды, все еще до конца не выяснено.

В настоящей работе мы исследовали разбавленные (10^{-3} – 10^{-2} м. д.) водные растворы спиртов различной природы при нормальных и при сверхкритических условиях с целью поиска и сопоставления структурных изменений, происходящих при образовании данных растворов – в зависимости от фазового состояния раствора и от природы спирта. Выбор данных объектов объясняется повышенным теоретическим и практическим интересом к изучению реакций органических соединений со сверхкритическими флюидами и необходимостью установить закономерности их протекания. Пути химической трансформации этанола, циклогексанола и фенола в СКВ ранее были исследованы в работах [6-

7]. Превращение фенола в СКВ при 500-600°C протекает только частично и без образования газообразных продуктов, а только с образованием ароматических углеводородов: бензола, толуола, нафталина и полициклических ароматических углеводородов. Практически полная конверсия фенола достигается при температуре 750°C; при этом селективность по газообразным продуктам (H_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6) не превышает 30%. Полная конверсия циклогексанола достигается при температуре 700°C, при этом выход газообразных продуктов составляет 70%, однако образование газообразных продуктов наблюдается уже при температуре 600°C. Этанол при 700°C полностью газифицируется. Мы предположили, что различия в химической трансформации данных спиртов в СКВ можно связать со структурными особенностями их водных растворов при нормальных и сверхкритических условиях.

В рамках поставленной задачи выполнено классическое молекулярно-динамическое моделирование структуры разбавленных водных растворов этанола, циклогексанола и фенола – с использованием потенциала OPLS-AA для спиртов и модели ТРЗР для воды, в нормальных ($T = 298$ К, $p = 1$ бар) и сверхкритических условиях ($T = 673$ К, $p = 230$ бар). Концентрации спиртовых растворов были выбраны 2 масс. % – как в экспериментальных работах [6-7]. Получены функции радиального распределения (ФРР) расстояний между атомами кислорода для молекул воды и спирта, рассчитаны коэффициенты самодиффузии молекул, диэлектрические проницаемости, средние величины локальных дипольных моментов. Проведен анализ агломерации молекул как при нормальных, так и в сверхкритических условиях. В докладе обсуждается связь реакционной способности спиртов в СКВ с выявленными структурными особенностями разбавленных спиртовых растворов.

1. А.А. Галкин, В.В. Лунин. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций. // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – N 1. – С. 24.
2. В.Е. Петренко, Д.Л. Гурина, М.Л. Антипова // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2012. – Т.7. – №2. – С. 55.

3. Т.В. Богдан, А.И. Абрамович, Е.С. Алексеев, Л.В. Ланшина // VIII Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации», 14–19 сентября 2015 г., г. Зеленоградск, Калининградской обл. – Тезисы докладов. Калининград, 2015. – С. 123.
4. L. V. Lanshina // *Rus. J. of Phys. Chem. A.* – 1998. – Vol. 72. – No. 7. – P. 1241.
5. L.O. Kononov // *RSC Advances.* – 2015. – Vol. 5. – P. 46718.
6. В.И. Богдан, А.В. Кондратюк, А.Е. Коклин, В.В. Лунин // *Сверхкритические флюиды: теория и практика.* – 2016. – N4. – P. 80.
7. А.В. Кондратюк, А.Л. Кустов, В.В. Лунин, А.Е. Коклин, В.И. Богдан // VIII Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации». 14–19 сентября 2015 г., г. Зеленоградск, Калининградской обл. – Тезисы докладов. Калининград, 2015. – С. 219.

**THE STRUCTURE OF DILUTE AQUEOUS SOLUTIONS OF ETHANOL,
CYCLOHEXANOL AND PHENOL AT THE NORMAL AND
SUPERCRITICAL CONDITIONS**

Alekseev E.S., Bogdan T.V.

Chemistry Department of M.V.Lomonosov Moscow State University, Moscow

chemist2014@yandex.ru

The development of technologies using supercritical water (SCW) as a solvent and/or oxidizing agent requires knowledge about changes in structure of water and aqueous solutions during the transition from liquid state to the supercritical fluid region. It is known that at the near-critical region and during the transition to the supercritical state there are significant changes in the properties of water: ionization constant, dielectric constant, diffusion coefficient, kinetic, and dynamic viscosity, dipole moment, density – due to the reconstruction and disappearance of hydrogen bonds network in water [1,2]. Unusual physical and chemical behavior also shows diluted (10^{-5} - 10^{-2} m. f.) aqueous solutions of many substances (both organic and inorganic) under normal conditions, which also indicates a restructuring of the water structure during the formation of solutions [3-5]. However, it is still not fully understood the affection of solute molecules to the restructuring of the water structure.

In the present work we have investigated dilute (10^{-3} - 10^{-2} m. f.) aqueous solutions of various alcohols under normal and supercritical conditions with the purpose of finding and comparing the structural changes that occur when these solutions are formed – depending on the phase state of solutions and on the nature of alcohols. The choice of such objects is explained by the high theoretical and practical interest to the reactions of organic compounds with supercritical fluids and so it is necessary to establish the regularities of them. For example, the chemical transformations of ethanol, cyclohexanol and phenol in SCW was previously investigated in works [6-7]. The conversion of phenol by SCW at 500–600°C takes place only partially and without gaseous products, but with the formation of aromatic hydrocarbons - benzene, toluene, naphthalene and polycyclic aromatic hydrocarbons. Almost complete conversion of phenol is achieved at 750°C and wherein the selectivity to gaseous products (H_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6) is not higher than 30%. The complete

conversion of cyclohexanol is achieved only at a temperature of 700°C with the yield of gaseous products being 70%, but formation of gaseous products occurs already at a temperature of 600°C. Ethanol at 700°C completely transforms into gaseous products. We have assumed that the differences in the chemical transformation of these alcohols by SCW can be related to the structural features of their dilute aqueous solutions under normal and supercritical conditions.

In the framework of task, it was performed classical molecular dynamics simulation of the structure of dilute aqueous solutions of ethanol, cyclohexanol and phenol, using the potential OPLS-AA for alcohol and TIP3P model for water, at the normal ($T = 298$ K, $p = 1$ bar) and supercritical conditions ($T = 673$ K, $p = 230$ bar). The concentrations of solutions were chosen 2 mass. %, as in the experimental works [6-7]. It was obtained the radial distribution functions (RDF) of the distances between the oxygen atoms of water molecules and alcohol, the calculated self-diffusion coefficients of the molecules, the dielectric constant, the average values of the local dipole moments. The agglomeration of molecules under both normal and supercritical conditions is analyzed. In the report the relationships between reactivity of alcohols in SCW with the revealed structural features of dilute alcohol solutions will be discussed.

1. A. A. Galkin, V. V. Lunin // *Russ. Chem. Rev* – 2005. – V. 74. –N1. – P. 21.
2. V.E. Petrenko, D.L. Gurina, M.L. Antipova // *Supercritical Fluids: Theory and Practice*. – 2012. – N2. – P. 55.
3. T.V. Bogdan, A.I. Abramovich, E.S. Alexeev, L.V. Lanshina // VIII Scientific and Practical Conference with international participation "Supercritical Fluids (SCF): fundamentals, technology, innovation". Book of abstracts. – 14-19 September 2015, Zelenogradsk, Kaliningrad region. – Kaliningrad, 2015. – P. 109.
4. L. V. Lanshina // *Rus. J. of Phys. Chem. A*. – 1998. – Vol. 72. – No. 7. – P. 1241.
5. L.O. Kononov // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – P. 46718.
6. V.I. Bogdan, A.V. Kondratyuk, A.E. Koklin, V.V. Lunin // *Supercritical Fluids: Theory and Practice*. – 2016. – N4. – P. 80.
7. A.V. Kondratyuk, A.L. Kustov, V.V. Lunin, A.E. Koklin, V.I. Bogdan // VIII Scientific and Practical Conference with international participation "Supercritical Fluids (SCF): fundamentals, technology, innovation". Book of abstracts. – 14-19 September 2015, Zelenogradsk, Kaliningrad region. – Kaliningrad, 2015. – P. 200.

СТ-6

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Булычева Е.Г., Беломоина Н.М., Бузин М.И., Никитин Л.С., Чащин И.С.

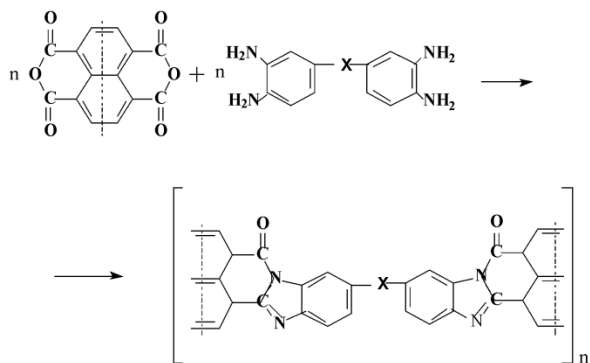
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва
bulychev@ineos.ac.ru

В последние десятилетия разработаны методы синтеза разнообразных термостойких полигетероариленов (ПГА), создание которых было обусловлено потребностями современной техники в термостойких материалах [1-3]. Среди представителей ПГА полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ) обладают наивысшими значениями термо- и теплостойкости, уникальными огне- и хемостойкостью, высокими гидролитическими, радиационными свойствами и т. д. [4-6]. Однако именно этот класс ПГА изучен менее всего. Это объясняется плохой растворимостью этих полимеров в органических растворителях и, как следствие, сложной перерабатываемостью.

Чтобы избежать использования фенольных растворителей, традиционно применяемых в синтезе ПНБИ и трудно удаляемых из конечного полимера, представлялось целесообразным изучить процесс образования ПНБИ в «зеленой» сверхкритической среде, которая успешно используется для синтеза других классов ПГА [7-9].

Данная работа посвящена поиску принципиально нового решения для синтеза полинафтоиленбензимидазолов в «зеленой» сверхкритической среде – СК-CO₂.

ПНБИ были синтезированы взаимодействием эквимолярных количеств бис(нафталевых ангидридов) и тетрааминов различного строения в СК-CO₂ при давлении 15 МПа, температуре 50-120°С в течение 4-6 часов согласно схеме



Методом ИК-спектроскопии было установлено образование нафтоиленбензимидазольного цикла в среде СК-СО₂. Природа используемых бис(нафталевых ангидридов) и тетрааминов заметно влияет на закономерности образования ПНБИ, и для каждой пары мономеров существуют свои оптимальные условия синтеза. Показано, что изменение параметров проведения реакции полициклоконденсации (температура, давление, продолжительность экспозиции, наличие катализатора) существенно влияют на процесс образования полимеров.

Осуществленный новый подход к синтезу ПНБИ в СК-СО₂ позволил исключить использование экологически опасных фенольных растворителей в процессе поликонденсации и получить в результате высокочистые полимеры.

Список литературы

1. Cassidy P. E. Thermally Stable Polymers. New York: Marcel Dekker, 1980.
2. Polyimides and Other High Temperature Polymers. Synthesis, Characterization and Applications / Ed. by Mittal K. L. Utrecht-Boston: VSP, V. 3. 2005.
3. Bruma M. // Handbook of Thermoplastics / Ed. By Olabisi O. New York: Marcel Dekker, 1997. P. 771-798.
4. Gloor W. H. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1969. V. 9. № 1. P. 1174-1175.
5. Русанов А. Л., Леонтьева С. Н., Иремашвили Ц. Г. // Успехи химии. 1977. Т. 46. №1. С. 151-183.
6. Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Адырхаева Ф. И. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. №1. С. 68-73.
7. Kendall J. L., Canelas D.A., Young J. L. DeSimone J. M. // Chem. Rev. 1999. V. 99. №2. P. 543-563.

8. Cooper A. I. // *Advanced Materials*. 2001. V. 13. №14. P. 1111-1114.

9. Беломоина Н. М., Булычева Е. Г., Никитин Л. Н., Брума М. // *ДАН*. 2012. Т. 446. № 4. С. 404-406.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант №16-03-00119).

USE OF SUPERCRITICAL CO₂ FOR THE SYNTHESIS OF POLYNAPHTHOYLENEBENZIMIDAZOLES

Bulycheva E.G., Belomoina N.M., Buzin M.I., Nikitin L.N., Chaschin I.S.

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS, Moscow

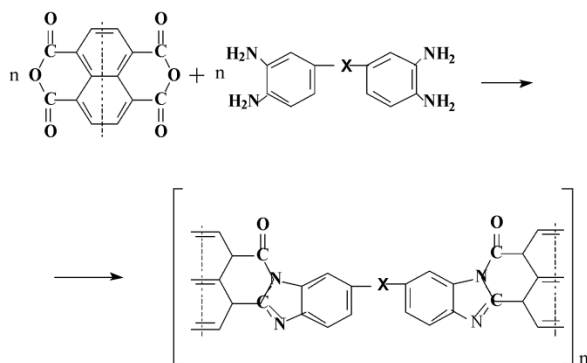
bulychev@ineos.ac.ru

In recent decades, methods have been developed for the synthesis of various heat-resistant polyheteroarylenes (PHA), the creation of which was due to the needs of modern technology in heat-resistant materials [1-3]. Among the representatives of the PHA, polynaphthoylenebenzimidazoles (PNBI) have the highest values of thermal and heat resistance, unique fire and chemical resistance, high hydrolytic, radiation properties, etc. [4]. However, this class of PHA is studied least of all. This is explained by the poor solubility of these polymers in organic solvents and, as a result, by the difficult processability.

In order to avoid the use of phenolic solvents traditionally used in the synthesis of PNBI and difficult to remove from the final polymer, it seemed reasonable to study the formation of PNBI in a "green" supercritical medium, which is successfully used for the synthesis of other classes of PHA [5-7].

This work is devoted to the search for a fundamentally new solution for synthesizing polynaphthoylene benzimidazoles in a "green" supercritical environment - SC-CO₂.

PNBIs were synthesized by the interaction of equimolar amounts of bis(naphthalic anhydrides) and tetraamines of various structures in SC-CO₂ at a pressure of 15 MPa, a temperature of 50-120°C for 4-6 hours according to scheme



The formation of the naphthoylenebenzimidazole ring in the SC-CO₂ medium was established by IR- spectroscopy. The nature of the bis(naphthalic anhydrides) and tetraamine used significantly affects the formation of PNBI. And for each pair of monomers, there are optimal synthesis conditions. It is shown that the change in the parameters of the polycyclondensation reaction (temperature, pressure, duration of exposure, the presence of a catalyst) significantly affect the formation of polymers.

The new approach to the synthesis of PNBI in SC-CO₂ has allowed to exclude the use of environmentally hazardous phenolic solvents in the process of polycondensation and to result in high-purity polymers.

REFERENCES

1. Cassidy P. E. Thermally Stable Polymers. New York: Marcel Dekker, 1980.
2. Polyimides and Other High Temperature Polymers. Synthesis, Characterization and Applications / Ed. by Mittal K. L. Utrecht-Boston: VSP, V. 3. 2005.
3. Bruma M. // Handbook of Thermoplastics / Ed. By Olabisi O. New York: Marcel Dekker, 1997. P. 771-798.
4. Gloor W. H. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1969. V. 9. № 1. P. 1174-1175.
5. Kendall J. L., Canelas D.A., Young J. L. DeSimone J. M. // Chem. Rev. 1999. V. 99. №2. P. 543-563.
6. Cooper A. I. // Advanced Materials. 2001. V. 13. №14. P. 1111-1114.
7. Belomoina N.M., Bulycheva E.G., Nikitin L.N., Bruma M.// Dokl. Chem., 2012, vol. 446, part 2, pp. 201–203.

This work was financially supported by the RFBR (Grant No. 16-03-00119).

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ БЫСТРОГО РАСШИРЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЙ

Воробей А.М.^{1,2}, Устинович К.Б.², Покровский О.И.², Паренаго
О.О.^{1,2}, Лунин В.В.^{1,2}, Новоторцев В.М.²

¹*Химический факультет Московского государственного университета им.
М.В.Ломоносова, Москва*

²*Институт общей и неорганической химии РАН, Москва*

vorobei@supercritical.ru

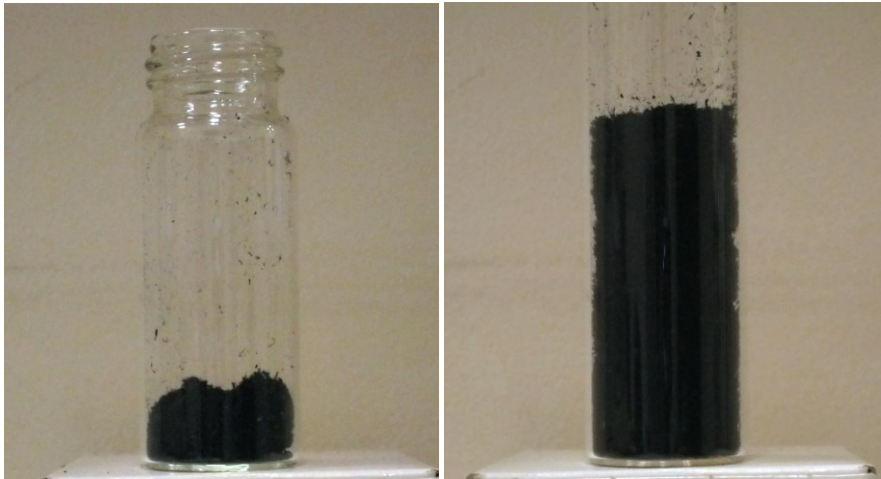
Материалы на основе углеродных нанотрубок (УНТ) активно исследуются в настоящее время. Теоретически использование УНТ в качестве наполнителей композитных материалов даёт возможность колоссального улучшения механических свойств конечного композита, а также придания им электропроводности. Однако, УНТ склонны к агломерации, а в агломерированном состоянии они частично или полностью теряют свои уникальные свойства. Таким образом, полноценное использование УНТ без предварительной подготовки не представляется возможным, и возникает необходимость в развитии методов диспергирования УНТ.

Метод RESS (Rapid Expansion of Supercritical Suspensions - быстрое расширение сверхкритических суспензий) представляет собой эффективный подход к диспергированию различных нанообъектов, в том числе УНТ, который потенциально позволяет решить проблему их агломерации. Суть данного метода заключается в том, что суспензию УНТ сверхкритическом флюиде, например, CO₂, в которой УНТ находятся в слабо агломерированном состоянии, распыляют через специальное сопло в сосуд, находящийся при низком, чаще всего атмосферном давлении. Резкий сброс давления приводит к тому, что сверхкритический флюид моментально переходит в газообразное состояние и улетучивается. Высокая скорость процесса перехода из коллоидного раствора в твёрдую фазу не позволяет УНТ реагломерировать, и они стабилизируются в высокодисперсном состоянии. Целью данной работы

являлось изучение влияния различных параметров процесса RESS на степень агломерации конечного продукта.

Опыты по диспергированию проводили с одностенными (ОУНТ) и несколькими видами многостенных (МУНТ) УНТ, которые различались по структуре (конические и цилиндрические), степени карбоксилирования и степени исходной агломерации. Было установлено, что метод RESS позволяет уменьшить средний размер агломератов УНТ на два порядка, от сотен до единиц микрон. Показано, что метод RESS приводит к значительному уменьшению насыпной плотности обработанного материала, вплоть до 20 раз (рис.1). Увеличение времени выдержки приводит к более эффективным результатам диспергирования. Увеличение температуры позволяет существенно уменьшить насыпную плотность получаемых УНТ, тогда как увеличение давления оказывает обратный эффект. Предложена гипотеза, связанная с возникновением твёрдой фазы CO_2 , описывающая этот эффект. Значительная часть работы посвящена исследованию влияния типа используемого для распыления флюида на эффективность диспергирования. Изучена применимость различных фреонов (R-23, R-134a), а также азота для проведения процесса диспергирования УНТ методом RESS.

Особое внимание уделено влиянию обработки УНТ методом RESS на свойства конечных композитных материалов на основе УНТ. Исследованы механические характеристики композитов поликарбоната с коническими МУНТ, обработанными методом RESS и без предварительной обработки. Показано, что использование диспергированных методом RESS УНТ позволяет увеличить предел прочности получаемых композитов на 14-20%, общее относительное удлинение на 25%.



а

б

Рис. 1. Навески ОУНТ одинаковой массы до (а) и после (б) обработки методом RESS

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 16-33-00732 (в части диспергирования УНТ) и Президиума РАН, грант I.1П2 (в части создания полимерных композитов с УНТ).

DISPERSION OF CARBON NANOTUBES USING RAPID EXPANSION OF SUPERCRITICAL SUSPENSIONS

Vorobei A.M.^{1,2}, Ustinovich K.B.², Pokrovskiy O.I.², Parenago O.O.^{1,2},

Lunin V.V.^{1,2}, Novotortsev V.M.²

¹*Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow*

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

vorobei@supercritical.ru

Carbon nanotubes (CNTs) are a subject of a very active research at present time. The use of CNTs as a filler of composite materials gives a possibility to achieve great enhancement in conductivity and mechanical properties of final composite. However, CNTs tend to agglomerate. Agglomerated CNTs lose their unique properties partially or completely. Therefore, full-blooded use of CNTs without pre-processing is not possible and development of dispersion methods is an actual challenge nowadays.

Rapid Expansion of Supercritical Suspensions (RESS) is an effective approach for dispersing different nanoobjects, in particular CNTs, which is potentially capable of solving the agglomeration problem. Its main idea is as follows: a suspension of CNTs in a supercritical fluid, for example CO₂, is sprayed through a special nozzle into low-pressure chamber. Rapid depressurization leads to transition of supercritical fluid into gas. High speed of transition from colloid solution into a solid phase prevents CNTs from reagglomeration and provides their stabilization in finely-dispersed state. The aim of this work was to investigate the influence of different RESS parameters on dispersion degree of final product.

Dispersion experiments were carried out using single-walled carbon nanotubes (SWNT) and several types of multi-walled carbon nanotubes (MWNT), which differed structurally (conical and cylindrical), carboxylation degree and initial agglomeration degree. It was found that RESS method allows decreasing average size of aggregates from hundreds of microns to several microns. RESS leads to a significant decrease of bulk density of processed material, up to 20 times (fig.1). The increase in treatment time provides increase in dispersion efficiency. The increase in temperature gives a possibility to decrease bulk density of CNTs processed, whereas

increase in pressure is characterized by the opposite effect. A hypothesis explaining this phenomenon is given based on the idea of the formation of solid phase CO₂ during rapid expansion. A considerable part of the work is devoted to the investigation of influence of fluid type used for spraying on dispersion efficiency. Applicability of different freons (R-23, R-134a) and nitrogen for CNTs dispersion by RESS method is studied.

Special attention is paid to the influence of treatment by RESS on properties of final CNTs composite materials. Mechanical characteristics of polycarbonate composites based on conical MWNTs processed by RESS and untreated MWNTs were investigated. It is shown that use of CNTs dispersed by RESS gives the opportunity to increase tensile strength of composites obtained by 14-20% and total elongation by 25%.

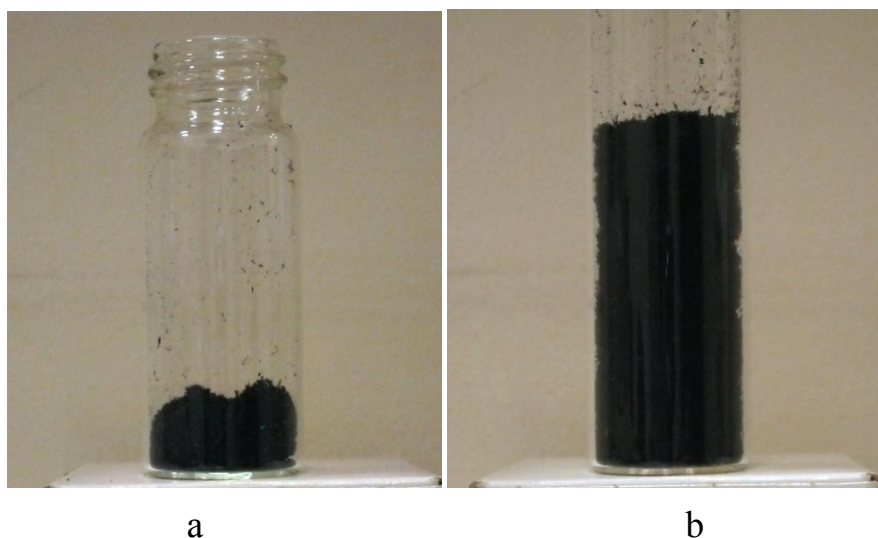


Fig. 1. Same mass of SWNTs before (a) and after (b) RESS processing

The work has been financed by RFBR, grant № 16-33-00732 (CNTs dispersion) and Presidium of Russian Academy of Sciences, grant №. I.1P2 (preparation of CNTs - polymer composites).

СТ-8

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ИМПРЕГНАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ

Габитов Р.Ф., Гумеров Ф.М., Хайрутдинов В.Ф.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань*

gabitovrfar@gmail.com

Представлены результаты исследования растворимости пропиконазола в сверхкритическом диоксиде углерода на изотермах 338,15К; 358,15К; 378,15К и в диапазоне давлений 10-30 МПа. Представлены результаты исследования процесса сверхкритической флюидной импрегнации древесины. Достигнута сквозная пропитка древесины. Растворимость пропиконазола в СК-СО₂ (0.002-0.004 мольные доли в рабочем диапазоне давлений 20-25 МПа) вполне приемлема для умеренной энергозатратности импрегнационного процесса. Давлению в первой (или нижней) кроссоверной точке растворимости пропиконазола отвечает значение близкое к 10.0 МПа, что определяет снижение растворимости с ростом температуры при больших давлениях вплоть до второй (или верхней) кроссоверной точки. В рамках проведенного исследования значение давления во второй кроссоверной точке не установлено. Осуществлена сквозная пропитка образцов древесины пропиконазолом. С ростом давления и длительности процесса пропитки ее равномерность увеличивается.

SUPERCRITICAL FLUID IMPREGNATION OF WOOD

Gabitov R.F., Gumerov F.M., Khairutdinov V.F.

Kazan National Research Technological University, Kazan

gabitovrfar@gmail.com

The paper presents the results of studying propiconazole solubility in supercritical carbon dioxide at isotherms of 338.15 K; 358.15 K; 378.15 K and within the pressure range of 10-30 MPa. It also represents the results of studying the process of supercritical fluid impregnation of wood. Complete impregnation of wood has been achieved. Propiconazole solubility in SC-CO₂ (0.002-0.004 mole fractions within the working pressure range of 20-25 MPa) is quite suitable for providing moderate energy consumption in the impregnation process. The pressure in the first (or lower) crossover point of propiconazole solubility corresponds to the value of about 10.0 MPa, which causes a solubility decrease with the temperature growth at high pressure values (up to the second (or higher) crossover point). In this study, the pressure value in the second crossover point was not determined. The wood samples were completely impregnated with propiconazole. Higher pressure and longer impregnation ensure more uniform propiconazole distribution.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИИ
РЕАКЦИЙ ТРАНСЭТЕРИФИКАЦИИ И ГИДРОЛИЗА
ТРИГЛИЦЕРИДОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ, ОСУЩЕСТВЛЕННЫХ В
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ В ПРИСУТСТВИИ
И В ОТСУТСТВИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ АНАЛОГОВ**

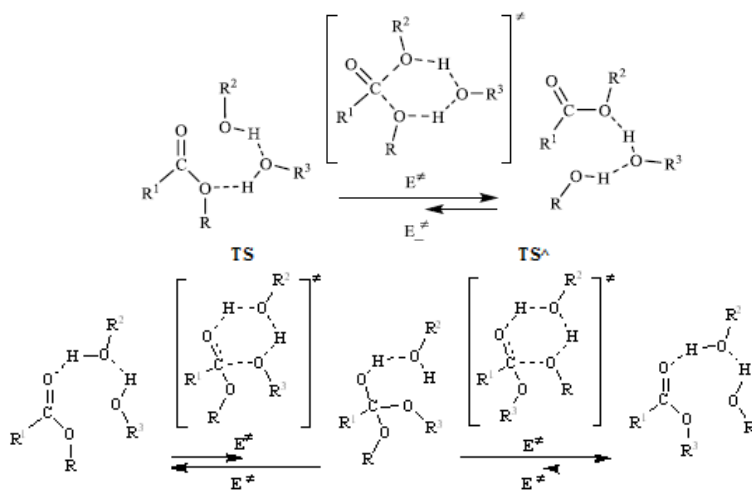
Габитова А.Р.¹, Курдюков А.И.², Гумеров Ф.М.¹, Усманов Р.А.¹

¹ Кафедра теоретических основ теплотехники;

² Центр новых информационных технологий; Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань

agabitova@inbox.ru

Впервые продемонстрировано, что с использованием квантово-химического метода DFT возможно эффективное описание элементарных актов, имеющих место в сверхкритических флюидных условиях. Так, реакция переэтерификации триглицеридов с участием димерных ассоциатов спиртов может протекать по одностадийному механизму и двухстадийному механизму без промоторной специфики и с участием в качестве промоторов свободных жирных кислот^{1,2}:



Исследована энергетика элементарных актов всех потенциально возможных стадий, произведен их термодимический анализ, рассчитаны константы скоростей исследованных элементарных актов для температурного диапазона 300-623 К (рисунок 1).

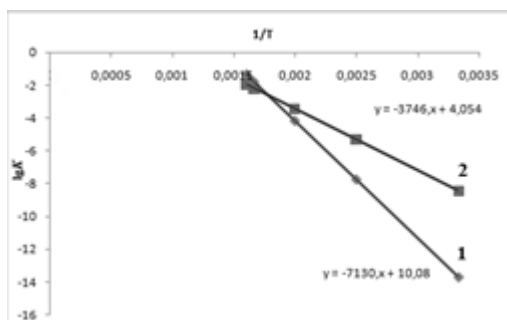


Рисунок 1. Зависимости $\lg K - 1/T$ для прямого направления одностадийной реакции (1) и прямого направления первой стадии двухстадийной реакции (2) метанолиза простейшего аналога триглицерида – триацетина

Литература

1. Курдюков А.И., Габитова А.Р., Гумеров Ф.М., Офицеров Е.Н., Мингалиев А.Ф. *Бутлеровские сообщения*, 2014, **9**, 1-18.
2. Курдюков А.И., Габитова А.Р., Гумеров Ф.М., Офицеров Е.Н., Мингалиев А.Ф. *Бутлеровские сообщения*, 2014, **9**, 19-26.

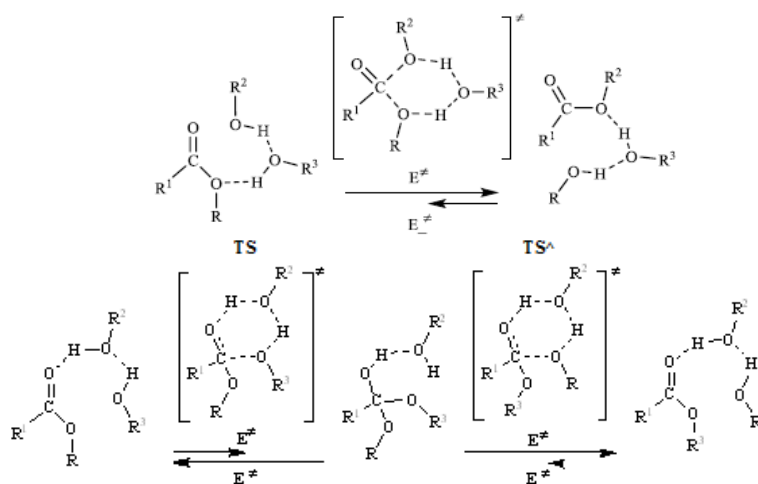
**QUANTUM CHEMICAL STUDY OF THERMOCHEMISTRY OF
TRANSESTERIFICATION AND HYDROLYSIS OF FATTY ACID
TRIGLYCERIDES, CARRIED OUT IN THE SUPERCRITICAL FLUID
CONDITIONS IN THE PRESENCE IN THE ABSENCE OF CARBOXYLIC
ACIDS AND THEIR ANALOGUES**

Gabitova A.R.¹, Kourdioukov A.I.², Gumerov F.M.¹, Usmanov R.A.¹

¹Department of heat engineering; ²Center of New Information Technologies;
Kazan National Research Technological University, Kazan

agabitova@inbox.ru

For the first time demonstrated that with the use of quantum-chemical DFT method is possible to effectively describe the elementary acts taking place in the supercritical fluid conditions. Thus, transesterification reaction of triglycerides with dimer associates of alcohols can proceed by one-step and two-step mechanism without involving promoter specificity and with involving free fatty acids as promoters^{1,2}:



Energy of elementary acts of all potential stages are studied, their thermochemical analysis are made, the rate constants for all studied elementary acts for the temperature range 300-623 K are calculated(Figure 1).

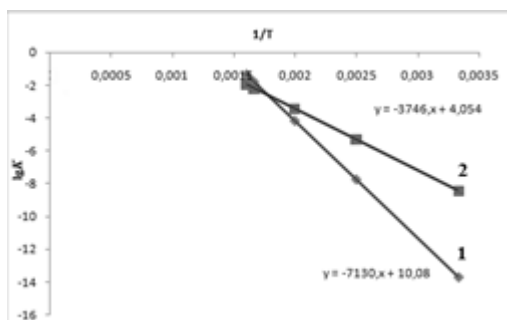


Figure 1. Dependences $LgK - 1 / T$ to the forward direction of the one step transesterification reaction (1) and the forward direction of the first step of two step transesterification reaction (2) of a simple triglycerides analog – triacetin

Literature

1. Kourdioukov A.I., Gabitova A.R., Gumerov F.M., Ofitcerov E.N., Mingaliev A.F. *Butlerov Communications*, 2014, **9**, 1-18.
2. Kourdioukov A.I., Gabitova A.R., Gumerov F.M., Ofitcerov E.N., Mingaliev A.F. *Butlerov Communications*, 2014, **9**, 19-26.

СТ-10

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЖИДКИХ (ТЕТРАХЛОРМЕТАН – МЕТАНОЛ) И
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ (ДИОКСИД УГЛЕРОДА – МЕТАНОЛ)
РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РАСТВОРИМОСТЬ МЕТИЛКСАНТИНОВ**

Голубев В.А., Гурина Д.Л., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А.

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

vag@isc-ras.ru

Одним из способов увеличения растворимости неэлектролитов в инертном растворителе является добавление соразтворителя, способного образовывать водородные связи с растворенным веществом. Данный эффект проявляется как при нормальных так и сверхкритических [1] параметрах состояния бинарного растворителя. Следует отметить наличие обратного эффекта (в качестве соразтворителя выступает инертный растворитель), который можно наблюдать, когда зависимость растворимости от состава бинарного растворителя имеет максимум.

В настоящей работе представлены результаты теоретического и экспериментального исследования растворимости метилксантинов в жидких и сверхкритических бинарных смесях инертный растворитель (тетрахлорметан, диоксид углерода) – соразтворитель (метанол). Растворимость метилксантинов в смеси тетрачлорметан – метанол была определена гравиметрическим методом. Данные по растворимости метилксантинов в сверхкритическом бинарном растворителе были взяты из работы [1]. Анализ роли различных вкладов (химического, комбинаторного и остаточного) в величину растворимости исследуемых неэлектролитов проводился в рамках модели неатермического ассоциированного раствора ASL [2]. Химический и комбинаторный вклады рассчитывались на основе теории ассоциативных равновесий. При вычислении остаточного вклада использовалась простая решеточная модель. Параметрами данной модели являются константы равновесия реакции ассоциации, геометрические характеристики молекул компонентов смеси и бинарные параметры взаимодействия. Согласно полученным данным зависимости растворимости для ряда метилксантинов от

состава бинарного растворителя имеют максимум, который в основном определяется молекулярной ассоциацией и универсальными межмолекулярными взаимодействиями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-33-00248-мол_а).

1. Johannsen M., Brunner G.J. // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. N 2. P. 431.
2. Golubev V.A., Nikiforov M.Yu., Alper G.A. // Rus. J. Phys. Chem. B. 2015. V. 9. N 7. P. 1054.

EFFECT OF COMPOSITION OF LIQUID (TETRACHLOROMETHANE – METHANOL) AND SUPERCRITICAL (CARBON DIOXIDE – METHANOL) SOLVENTS ON SOLUBILITY OF METHYLXANTHINES

Golubev V.A., Gurina D.L., Nikiforov M.Yu., Alper G.A.

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Ivanovo

vag@isc-ras.ru

One of methods of increasing of the solubility of nonelectrolytes in an inert solvent is the addition of a cosolvent capable of forming hydrogen bonds with the solute. This effect is observed in liquid and supercritical [1] binary solvents. It should be noted that there is the opposite effect (inert solvent acts as a cosolvent), which can be observed when the dependence of the solubility on composition of the binary solvent has the maximum.

In present work the results of the theoretical and experimental study of the extreme behavior of methylxanthines solubility in the liquid and supercritical binary mixtures inert solvent (carbon dioxide, tetrachloromethane) – cosolvent (methanol) are presented. The solubility of methylxanthines in tetrachloromethane – methanol binary mixtures was investigated by gravimetric method. Methylxanthines solubility data in the supercritical binary solvent were taken from [1]. The analysis of the role of the different contributions (chemical, combinatorial and residual) in the value of nonelectrolytes solubility was conducted on the base of the athermal associated solution model [2]. Chemical and combinatorial contributions were calculated on the base of associative equilibrium theory. Simple lattice model used to calculate the residual contribution. The parameters of the model are the equilibrium constants of the reactions of the association, the geometric characteristics of the molecules of the mixture components and the binary interaction parameters. According to obtained data, the solubility dependence on binary solvent composition for a number of methylxanthines has the maximum, which is mainly determined by molecular association and universal intermolecular interactions.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant № 16-33-00248-mol_a).

1. Johannsen M., Brunner G.J. // *J. Chem. Eng. Data*. 1995. V. 40. N 2. P. 431.
2. Golubev V.A., Nikiforov M.Yu., Alper G.A. // *Rus. J. Phys. Chem. B*. 2015. V. 9. N 7. P. 1054.

СТ-11

**ИМПРЕГНАЦИЯ ПОЛИКАРБОНАТА ПАРАМАГНИТНЫМ ЗОНДОМ
2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛ-4-ОКСО-ПИПЕРИДИН-1-ОКСИЛОМ (ТЕМПОН)
В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂**

Акованцева А.А.², Баграташвили В.Н.^{1,2}, Голубева Е.Н.¹, Громов О.И.¹,
Кузин С.В.¹, Мельников М.Я.¹, Тимашев П.С.², Чумакова Н.А.¹

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

²ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Троицк

aalchm@gmail.com

Импрегнация полимерных материалов красителями, лекарственными веществами, нанокластерами и другими компонентами в среде сверхкритического диоксида углерода (скCO₂) является эффективным и экологически чистым методом модификации и функционализации материалов технологического и биомедицинского назначения. При этом необходимо контролировать как изменение структуры и свойств полимера в процессе модификации, так и содержание допирующего вещества, характер его распределения в полимерной матрице, трансляционную и вращательную подвижность его молекул. Для контроля традиционно используют такие физико-химические методы как оптическая и атомно-силовая микроскопия, методы ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии. В то же время метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в варианте методики спинового зонда, который нашел широкое применение для исследования свойств полимеров, редко использовали для установления закономерностей процессов сверхкритической импрегнации [1,2].

В настоящей работе показана перспективность использования метода спинового зонда для изучения тройных систем «полимер – скCO₂ – примесные молекулы». Установлены основные закономерности импрегнации поликарбоната на основе бисфенола А спиновым зондом ТЕМПОН. Показано, что в температурном интервале ниже T_g эффективность импрегнации растет с ростом температуры и давления, тогда как при температурах выше T_g из-за кристаллизации поликарбоната эффективность импрегнации с ростом давления

падает. Установлено, что локализация допирующих молекул в полимерной матрице не зависит от способа введения допанта в поликарбонат.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 14-33-00017) и РФФИ (грант № 16-03-00333).

1. Копылов А.С., Радциг В.А., Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б., Баграташвили В.Н. СКФ-ТП. 2013. Т. 8. № 4. С. 78.
2. Е.Н. Голубева, О.И. Громов, Н.А. Чумакова, Е.Д. Фекличев, М.Я. Мельников, В.Н. Баграташвили, СКФ-ТП. 2016. Т. 11. № 1. С. 32-42.

IMPREGNATION OF POLYCARBONATE WITH SPIN PROBE 2,2,6,6-TETRAMETHYL-4-OXOPIPERIDIN-1-OXYL (TEMPONE) IN SUPERCRITICAL CO₂

Akovantseva A.A.², Bagratashvili V.N.^{1,2}, Golubeva E.N.¹, Gromov O.I.¹,
Kuzin S.V.¹, Melnikov M.Ya.¹, Timashev P.S.², Chumakova N.A.¹

¹*Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow*

²*Institute of Photonic Technologies, Research center "Crystallography and Photonics", RAS, Moscow*

aalchm@gmail.com

Impregnation of polymer materials with dyes, drugs, nanoparticles or other substances in supercritical CO₂ (scCO₂) is an effective and ecological way of modification and functionalization of materials for biomedical or technological applications. It is necessary to control both the change in the structure and the properties of the polymer during the modification process, as well as the content of the doping substance, the nature of its distribution in the polymer matrix, the translational and rotational mobility of its molecules. Usually, AFM and spectroscopic methods such as IR, UV and NMR are used, while electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy, widely adopted in polymer structure investigation, is a rarely used method in the investigation of supercritical fluid impregnation [1,2].

In the present report it is shown, that spin probe method is a promising way to investigate ternary systems “polymer – scCO₂ – additive substance”. The basic regularities of impregnation of bisphenol A polycarbonate with TEMPON spin probe are established. It is shown that in the temperature range below T_g, impregnation efficiency increases with increasing temperature and pressure, whereas at temperatures above T_g, due to crystallization of the polycarbonate, impregnation efficiency decreases with increasing pressure. It is established that the localization of doping molecules in the polymer matrix does not depend on the way the dopant is introduced into the polycarbonate.

The research is partially supported by RSF (grant № 14-33-00017) и RFBR (grant № 16-03-00333).

1. Копылов А.С., Радциг В.А., Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б., Баграташвили В.Н. СКФ-ТП. 2013. Т. 8. № 4. С. 78.

2. Е.Н. Голубева, О.И. Громов, Н.А. Чумакова, Е.Д. Фекличев, М.Я. Мельников, В.Н. Баграташвили, СКФ-ТП. 2016. Т. 11. № 1. С. 32-42.

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СОРАСТВОРИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ И
ДИНАМИКУ ВОДОРОДНОСВЯЗАННЫХ КОМПЛЕКСОВ
ФЕНОЛЬНЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ В
СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА**

Гурина Д.Л., Антипова М.Л., Одинцова Е.Г., Петренко В.Е.

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

gdl@isc-ras.ru

Использование сверхкритического (СК) диоксида углерода как растворителя – современный, высокоэффективный и экологически безопасный подход для получения, обработки, очистки новых и хорошо известных биологически активных соединений. Растворяющая способность сверхкритического диоксида углерода по отношению к полярным органическим соединениям регулируется не только изменением температуры и давления, а также добавлением различных полярных соразтворителей.

Представленные к настоящему времени в литературе экспериментальные данные позволили установить, что для повышения растворимости целого ряда соединений в СК CO_2 будет продуктивным применение полярного соразтворителя, способного образовывать водородные связи с растворённым веществом. Эта особенность, как показывают многочисленные исследования, характерна для большинства гетерофункциональных органических соединений. Изучение вероятности и молекулярного механизма образования водородных связей в численном моделировании позволяет на качественном уровне корреляционных зависимостей оценить эффективность применения различных соразтворителей для повышения растворимости тех или иных соединений в СК CO_2 при различных параметрах состояния.

В докладе будут представлены результаты молекулярно-динамического моделирования растворов кофейной и п-кумаровой кислот, метилгаллата и протокатехальдегида в сверхкритическом диоксиде углерода, модифицированном добавками полярных соразтворителей (метанола и ацетона). Исследованы особенности сольватации, связанные с концентрацией

соразтворителя во флюиде (0.03 и 0.06 мол. доли), а также с выбором термодинамического состояния: на интервале температур 313-348 К при различных плотностях (0.507–0.851 г/см³). Показано, что в модифицированном сверхкритическом СО₂ сольватация исследуемых соединений происходит за счёт образования водородных связей с соразтворителем. Устойчивые водородносвязанные комплексы образуются преимущественно через атомы водорода гидроксильных групп. Водородные связи, формируемые посредством карбонильного атома кислорода или карбоксильного атома водорода, менее устойчивы, постоянно разрушаются и восстанавливаются.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №16-33-60060 мол_а_дк, № 16-33-00126 мол_а.

INFLUENCE OF THE COSOLVENT NATURE ON THE STRUCTURE AND DYNAMICS OF HYDROGEN-BONDED COMPLEXES OF PHENOLIC ACIDS AND ITS DERIVATIVES IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

Gurina D.L., Antipova M.L., Odintsova E.G., Petrenko V.E.

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Ivanovo

gdl@isc-ras.ru

The use of supercritical (SC) carbon dioxide as a solvent is a modern, highly effective and environmentally safe approach for the production, treatment, purification of new and well-known biologically active compounds. The dissolving power of supercritical carbon dioxide with respect to polar organic compounds is regulated not only by changes in temperature and pressure, but also by the addition of various polar cosolvents.

The experimental data presented to date in the literature made it possible to establish that in order to increase the solubility of a whole series of compounds in SC CO₂, the use of a polar cosolvent capable of forming hydrogen bonds (HBs) with a solute will be productive. As numerous studies showed this feature is typical for the majority of heterofunctional organic compounds. The study of probability and the molecular mechanism of formation of HBs in computer simulation allows to evaluate qualitatively the efficiency of the various cosolvents to increase the solubility of various compounds in the SC CO₂ at different parameters of the state at the level of correlation dependences.

The report is devoted to the analysis of the results of the molecular dynamics simulation of the solutions of caffeic and p-coumaric acids, methyl gallate and protocatechualdehyde in supercritical carbon dioxide, modified by additives of polar cosolvents (methanol and acetone). The solvation features associated with the concentration of cosolvent in the fluid (0.03 and 0.06 mole fraction), and with the choice of the thermodynamic state: at a temperature range of 313–348 K at different densities (0.507–0.851 g/cm³) have been researched. It is shown that the solvation occurs through the formation of stable hydrogen bonds between the solutes and the cosolvent. Stable hydrogen-bonded complexes are formed mainly through hydrogens

of hydroxyl groups. Hydrogen bonds formed by the carbonyl oxygen or the carboxylic hydrogen are less stable, constantly destroyed and restored.

This research was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant No. 16-33-60060 and No. 16-33-00126)

СТ-13

**ОСОБЕННОСТИ СОЛЬВАТАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
С РАЗЛИЧНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В
МОДИФИЦИРОВАННОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ
УГЛЕРОДА**

Гурина Д.Л., Антипова М.Л., Одинцова Е.Г., Петренко В.Е.

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

gdl@isc-ras.ru

Интерес к исследованию растворимости биологически активных соединений в сверхкритическом диоксиде углерода обусловлен современным развитием сверхкритических флюидных технологий. Сфера применения сверхкритического диоксида углерода в качестве растворителя постоянно расширяется. Регулярно публикуются данные экспериментальных исследований растворимости самых разных веществ, от монофункциональных соединений до белковых фрагментов. Но полнота и системность этих данных ограничены сложностью и затратностью проведения эксперимента. Поэтому собранный к настоящему времени экспериментальный материал, при всем своем разнообразии, настолько не полон, что не дает необходимой информации для установления закономерностей в изменении растворимости, общих хотя бы для небольшого класса родственных соединений. Вопросы же, связанные с механизмом сольватации, особенностями строения и устойчивостью сольватных структур в среде сверхкритического флюида, экспериментальными методами в настоящее время вообще не могут быть исследованы. Единственным инструментом исследования в данном случае является численное моделирование.

С использованием метода молекулярной динамики проведено исследование сольватных структур, образуемых моно-, ди- и тригидроксибензойными кислотами и их производными в среде сверхкритического диоксида углерода, модифицированного добавками полярных соразтворителей: метанола и ацетона. В качестве растворенного вещества рассмотрены: орто-, мета- и пара-гидроксибензойная кислоты, ацетилсалициловая кислота, метилсалицилат,

салициламид, салицилат натрия, метиловый и пропиловый эфиры парагидроксибензойной кислоты (метилпарабен и пропилпарабен), протокатеховая кислота, галловая кислота, протокатехальдегид, метилгаллат, сиреневая кислота, оксикоричные кислоты (п-кумаровая, кофейная). Показано, что селективная сольватация растворенного вещества молекулами соразтворителя происходит благодаря образованию водородных связей. При этом механизм сольватации для каждого соединения индивидуален, поскольку зависит не только от природы функциональных групп растворенного вещества, но и от их количества и взаимного расположения. На основе анализа структурных, динамических и энергетических характеристик водородных связей растворенное вещество – соразтворитель исследована локализация соразтворителя в сольватной сфере растворенного вещества и устойчивость сольватных структур. В случае соединений, для которых в литературе представлены данные по растворимости в модифицированном метанолом и ацетоном сверхкритическом диоксидом углерода, рассмотрены корреляции между экспериментальной растворимостью и полученными в численном моделировании характеристиками водородных связей растворенное вещество – соразтворитель, а также со степенью селективной сольватации растворенного вещества молекулами соразтворителя.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ №16-33-60060 мол_а_дк, № 16-33-00126 мол_а.

**PECULIARITIES OF SOLVATION OF AROMATIC COMPOUNDS WITH
DIFFERENT FUNCTIONAL GROUPS IN MODIFIED SUPERCRITICAL
CARBON DIOXIDE**

Gurina D.L., Antipova M.L., Odintsova E.G., Petrenko V.E.

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Ivanovo

gdl@isc-ras.ru

Interest in the study of the biologically active compounds solubility in supercritical carbon dioxide is due to the modern development of supercritical fluid technologies. The field of application of supercritical carbon dioxide as a solvent is constantly expanding. The data of experimental studies of the solubility of various substances, from monofunctional compounds to protein fragments, are regularly published. But the completeness and consistency of these data is limited by the complexity and cost of the experiment. Therefore, the experimental material collected so far, for all its diversity, is so incomplete that it does not provide the necessary information for establishing common regularities in the variation of solubility even for a small class of related compounds. Questions related to the mechanism of solvation, structural features and the stability of solvate structures in the supercritical fluid environment, cannot be investigated at all by experimental methods at present. The only research tool, in this case, is a numerical simulation.

Using the molecular dynamics method, solvate structures formed by mono-, di- and trihydroxybenzoic acids and their derivatives in supercritical carbon dioxide modified by additives of polar cosolvents (methanol and acetone) were studied. As the solute, ortho-, meta- and para-hydroxybenzoic acids, acetylsalicylic acid, methyl salicylate, salicylamide, sodium salicylate, methyl and propyl esters of para-hydroxybenzoic acid (methylparaben and propylparaben), protocatechuic acid, gallic acid, protocatechualdehyde, methylgallate, syringic acid, oxycinnamic acids (p-coumaric, caffeic) were considered. It is shown that selective solvation of the solutes by cosolvent molecules is occurred due to the formation of hydrogen bonds. In this case, the mechanism of solvation for each compound is individual, since it depends not only on the nature of the functional groups of the solute but also on their number and

relative arrangement. The cosolvent localization in the solvate sphere of the solute and the stability of the solvate structures were studied by the analysis of the structural, dynamic, and energy characteristics of the solute – cosolvent hydrogen bonds. In the case of compounds for which data on the solubility in methanol and acetone-modified supercritical carbon dioxide are presented in the literature, the correlations between the experimental solubility and the solute-cosolvent hydrogen bonds characteristics obtained in numerical simulations, and also the degree of selective solvation of the solute by cosolvent molecules are considered.

This research was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant No. 16-33-60060 and No. 16-33-00126)

**ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СУБРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ ПРИ
ИЗВЛЕЧЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И АНТОЦИАНОВ ИЗ
ПЛОДОВ АРОНИИ**

Платонов И.А.¹, Никитченко Н.В.^{1,2}, Дмитриева А.Ю.¹, Павлова Л.В.¹

¹*Самарский национальный исследовательский университет имени академика
С.П. Королёва, Самара*

²*Самарский государственный технический университет, Самара*

dmitrieva.a1995@mail.ru

Черноплодная рябина является одним из самых богатых растительных источников фенольных соединений [1], в частности, проантоцианидинов, антоцианов и фенольных кислот. Из-за их высокой антиоксидантной активности и возможного положительного воздействия на здоровье человека проантоцианидины могут находить применение в питании и медицине [2]. Состав плодов аронии указывает на высокую биологическую активность, поэтому важными являются исследования не только самого лекарственного растительного сырья, но и полученных из него извлечений.

Одним из перспективных направлений развития экстракционных технологий с использованием экологически безвредных растворителей является экстракция субкритической водой (ЭСВ).

В рамках данной работы проведена экстракция органических кислот и антоцианов из плодов черноплодной рябины, выращенных на территории Республики Татарстан, с использованием современной экологически безопасной технологии - воды в субкритическом состоянии. Также проведено сравнение с традиционными методами извлечения.

Качественный и количественный анализ полученных экстрактов проводили методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и капиллярного электрофореза (КЭ).

Экстракцию субкритической водой (ЭСВ) проводили в динамическом режиме на установке, описанной в статье [3], при следующих условиях: температура

120°C , давление 12,5 МПа, скорость потока экстрагента 1,2 мл/мин, масса сырья 11 г, объём экстрагента 30 см³, объём отбираемых фракций по 3 см³.

Эффективность представленных способов извлечения оценивали по количеству извлеченных фенольных соединений и органических кислот.

Данные по количественному содержанию органических кислот показали, что максимальное извлечение достигается в первой фракции, во всех последующих фракциях определяемые кислоты практически не были обнаружены. Тем самым, экстракцию субкритической водой можно проводить в течение 5-7 минут, добившись полного извлечения органических кислот. Количественное содержание органических кислот в экстрактах, полученных в субкритических условиях, сопоставимы с традиционной спиртовой экстракцией. Таким образом, замена органических растворителей таких как метанол, этанол, ацетон на воду даёт возможность получения экологически безопасных, не содержащих токсичных микропримесей, экстрактов, обогащенных большим содержанием биологических активных соединений (БАС).

Результаты анализа по количеству извлеченных антоцианов при использовании субкритической воды сопоставимы с экстракцией этанолом. За счет динамического режима ЭСВ максимальное извлечение было достигнуто за 2,5 минуты, что в 10 раз быстрее по сравнению с традиционной экстракцией горячей водой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kulling, S.E. Chokeberry (*Aronia melanocarpa*) – A Review on the Characteristic Components and Potential Health Effects/ S.E. Kulling, H.M. Rawel // *Planta Med Eur.* – 2008. – Vol. 74. – № 13 – P. 1625–1634.
2. Oszmianski, J. Anthocyanins in fruits of *Aronia melanocarpa* (chokeberry) / J. Oszmianski, J.C. Sapis // *J. Food Sci.* 1988. – Vol. 53. – P. 1241–1242.
3. Экстракционно-хроматографическое определение качества лекарственного растительного сырья «расторопша пятнистая» / Н.В. Никитченко, И.А. Платонов, Л.А. Онучак, Ю.И. Арутюнов // *Аналитика и контроль.* - 2012. - Т.16, №2. - С. 169-173.

**ESTIMATION OF SUBCRITICAL WATER EFFECTIVENESS FOR
ORGANIC ACIDS AND ANTHOCYANINS EXTRACTION FROM THE
FRUITS OF CHOKEBERRY**

Platonov I.A.¹, Nikitchenko N.V.^{1,2}, [Dmitrieva A.Yu.](mailto:dmitrieva.a1995@mail.ru)¹, Pavlova L.V.¹

¹*Samara University, Samara*

²*Samara State Technical University, Samara*

dmitrieva.a1995@mail.ru

Chokeberry is one of the richest plant sources of phenolic compounds [1], in particular, proanthocyanidins, anthocyanins and phenolic acids. Proanthocyanidins are used in nutrition and medicine because they have high antioxidant activity and positively influence human health [2]. The composition of the fruits of aronia indicates a high biological activity, so it is important to study not only the medicinal plant material itself, but also the extracts obtained from it.

One of the promising trends in the development of extraction technologies using environmentally friendly solvents is subcritical water extraction (SWE).

In this work, subcritical water extraction of organic acids and anthocyanins from the fruits of the black chokeberry grown on the territory of the Republic of Tatarstan was carried out. The SWE results were compared with conventional extraction methods.

Qualitative and quantitative analysis of the extracts was carried out by high-performance liquid chromatography (HPLC) and capillary electrophoresis (CE).

Extraction by subcritical water (ESW) was carried out dynamically at the installation described in [3] under the following conditions: temperature 120°C, pressure 12.5 MPa, extractant flow rate 1.2 ml/min, weight of raw material 11 g, volume of extractant 30 cm³, the volume of selected fractions of 3 cm³.

The efficiency of the present extraction methods was evaluated by the extracted amount of phenolic compounds and organic acids.

The results on the quantitative determination of organic acids showed that the maximum recovery is achieved in the first fraction of the extract. In all subsequent fractions, the acids were practically not detected. Thus, extraction with subcritical water can be carried out for 5-7 minutes, achieving complete recovery of organic

acids. The quantitative content of organic acids in extracts obtained under subcritical conditions is comparable to traditional alcohol extraction. The replacement of organic solvents such as methanol, ethanol, acetone with water makes it possible to obtain ecologically safe extracts rich in a high content of biological active compounds (BAC), which do not contain toxic trace impurities.

The results of the extracted anthocyanins using subcritical water are comparable to ethanol extraction. With dynamic subcritical water extraction maximum recovery was achieved in 2.5 minutes, which is 10 times faster compared with conventional hot water extraction.

BIBLIOGRAPHY

Kulling, S.E. Chokeberry (*Aronia melanocarpa*) – A Review on the Characteristic Components and Potential Health Effects / S.E. Kulling, H.M. Rawel // *Planta Med Eur.* – 2008. – Vol. 74. – № 13 – P. 1625–1634.

Oszmianski, J. Anthocyanins in fruits of *Aronia melanocarpa* (chokeberry) / J. Oszmianski, J.C. Sapis // *J. Food Sci.* 1988. – Vol. 53. – P. 1241–1242.

I. A. Platonov, N. V. Nikitchenko, L. A. Onuchak, Yu. I. Arutyunov, V. A. Kurkin, P. V. Smirnov. Subcritical Water Extraction of Biologically Active Substances from Milk Thistle Seed (*Silybum murianum*) // *Russian Journal Physical Chemistry B.* 2010. Vol.4, No.8. C. 1211-1216.

СКФ ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОПОРИСТОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ИЗ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

Дунаев А.Г.¹, Антонов Е.Н.¹, Арутюнян И.В.², Нифантьев И.Э.³, Попов В.К.¹,
Фатхудинов Т.Х.², Шляхтин А.В.³

¹*ИФТ ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва*

²*ФГБУ "НЦАГиП им.В.И.Кулакова" Минздрава России, Москва*

³*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

dunaewan@gmail.com

Технологии сверхкритической флюидной (СКФ) обработки аморфных и частично кристаллических полимерных материалов в среде сверхкритического диоксида углерода (ск-СО₂) дают возможность формирования структур заданной архитектуры и пористости в широком диапазоне значений, что позволяет решать различные задачи, связанные с разработкой и созданием элементной базы изделий для регенеративной медицины. Наряду с их высокой эффективностью и относительной дешевизной, эти технологии позволяют свести к минимуму использование токсичных органических растворителей, а также инкапсулировать в формирующиеся матриксы различные биологически активные вещества, что, способствует повышению биофункциональности формируемых изделий.

Одной из актуальных задач неонатальной хирургии является разработка и создание тканеинженерных конструкций (ТИК) на основе полностью резорбируемого пластического материала для замещения объемного дефекта купола диафрагмы в условиях растущего организма. Для решения этой задачи предлагается создание полимерных матриксов для таких ТИК на основе тонких пленок алифатических полиэфиров, модифицированных с помощью СКФ технологий пластификации и вспенивания, с их последующим заселением аутологичными клетками пациента. Такая конструкция должна будет выступать в роли армирующей структуры, обеспечивающей формирование и сохранение функциональных (герметичность и биомеханические свойства) характеристик восстановленной диафрагмы по мере роста ребенка.

В докладе представлены результаты разработки метода СКФ формирования высокопористых поверхностей биорезорбируемых пленочных конструкций на основе поли-ε-капролактона, а также их физико-механических испытаний.

Проведено исследование цитотоксичности и цитосовместимости (матриксных свойств) полученных пористых поверхностей поликапролактоновых пленок с использованием мезенхимальных стволовых клеток (МСК).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 16-15-00281).

**SCF FORMATION OF HIGHLY POROUS SURFACES OF FILMS BASED
ON ALIPHATIC POLYESTERS**

Dunaev A.G.¹, Antonov Ye.N.¹, Arutyunyan I.V.², Nifant'yev I.E.³, Popov V.K.¹,
Fatkhudinov T.Kh.², Shlyakhtin A.V.³

¹*Institute of Photonic Technologies, Federal Research Center "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow*

²*Federal State Budget Institution "Research Center for Obstetrics, Gynecology and Perinatology" Ministry of Healthcare of the Russian Federation, Moscow*

³*Chemistry Department Moscow State University, Moscow*

dunaewan@gmail.com

The modern supercritical fluid technologies of monolithization, pore formation, and foaming, based on supercritical carbon dioxide allow to avoid the use of hazardous organic solvents (acetone, chloroform, etc.) conventionally followed by costly and incompletely effective procedures for removal of their traces, as well as high temperature processes. Moreover, the supercritical fluid technologies facilitate impregnation of matrix carriers with various biologically active substances (antibiotics, growth factors), and this, along with elimination of toxic steps from manufacturing protocols, will enhance the biocompatibility of result in polymeric structures.

Finding an optimal biodegradable material for the replacement of missing volume of the diaphragm in congenital diaphragmatic hernia, given the need for growth, represents one of the unresolved problems in neonatal surgery.

To solve this problem we propose to create a tissue-engineered construction based on biodegradable aliphatic polyesters obtained by supercritical fluid technologies (SCFT) and the culture of MSCs and recombinant basic fibroblast growth factor. This construction should maintain essential biomechanical properties of the diaphragm and provide more intense replacement of the transplant by host tissues.

The report presents:

- The results of developing a method (based on supercritical fluid technology) for effective moulding of synthetic bioresorbable matrices from aliphatic

polyesters for routine production of laboratory samples with variable structure, porosity and surface morphology.

- Examination of mechanical properties of the laboratory samples of carrier matrices.
- A ranking list of the obtained carrier matrices classified according to the issues of biocompatibility: cytotoxicity, cell adhesion, cell distribution on exterior and cryptic surfaces of the carrier, preservation of proliferative, paracrine, and synthetic activity of MSCs.

We acknowledge the financial support of Russian Science Foundation (Project № 16-15-00281).

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР В ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ.Ходов И.А.^{1,2}, Дышин А.А.¹, Ивлев Д.В.¹, Киселев М.Г.¹¹*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново*²*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань*iakh@isc-ras.ru

Получение количественной информации о конформационном распределении малых биологически активных молекул лекарственных препаратов в скСО₂ является актуальной задачей с точки зрения не только прогнозирования биодоступности но и мониторинга процессов нуклеации полиморфных форм [1, 2]. В данной работе было обсуждено проведение эксперимента ЯМР при сверхкритических параметрах состояния. А также, была разработана новая конструкция ячейки, позволившая устранить значительную неоднородность поля, и, как следствие, увеличить чувствительность эксперимента при сверхкритических параметрах состояния. Кроме того, было показано качественное совпадение популяций конформеров, рассчитанных из МД моделирования и ЯМР эксперимента.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно образовательных центров, а также при финансовой поддержке фондов РФФИ (проекты № 16-53-150007 и 17-03-00459) и гранта президента РФ по поддержке молодых ученых (МК-9048.2016.3).

1. Khodov I.A. Inversion of population distribution of felodipine conformations at increased concentration in dimethyl sulfoxide is a prerequisite to crystal nucleation. / Khodov I.A., Efimov S. V, Nikiforov M.Y., Klochkov V. V, Georgi N. // Journal of pharmaceutical sciences – 2014. – Т. 103 – № 2 – С.392–394.

2. Khodov I.A. Determination of preferred conformations of ibuprofen in chloroform by 2D NOE spectroscopy. / Khodov I.A., Efimov S. V, Klochkov V. V, Alper G.A., Batista de Carvalho L.A.E. // European journal of pharmaceutical sciences : official journal of the European Federation for Pharmaceutical Sciences – 2014. – Т. 65С – С.65–73.

**HIGH PRESSURE NMR SPECTROSCOPY TECHNIQUE AS APPLIED TO
CONFORMATIONAL EQUILIBRIUM RESEARCH OF SMALL DRUG-
LIKE MOLECULES AT SUPERCRITICAL CONDITIONS**

Khodov I.A.^{1,2}, Dyshin A.A.¹, Ivlev D.V.¹, Kiselev M.G.¹

¹*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Ivanovo*

²*Institute of Physics, Kazan Federal University, Kazan*

iakh@isc-ras.ru

Actual task in drug design is obtaining quantitative information about the conformational distribution of small biologically active molecules of drugs in supercritical CO₂. This information can help not only predicting bioavailability but also monitoring the nucleation of polymorphic forms [1, 2]. At supercritical conditions in standard high pressure NMR cell significant inhomogeneity of magnetic field that reduce the sensitivity of the NMR experiment was observed. For eliminate this inhomogeneity a new cell design was developed. In addition, the qualitative coincidence of conformers population from MD simulation and population from NMR experiment was demonstrated.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant 15-43-03081-p_center_a, 17-03- 00459, 16-53- 150007) and grant of the President of the Russian Federation for support of young researchers – candidates of sciences MK-9046.2016.3, by the subsidy of the Russian Government to support the Program of Competitive Growth of Kazan Federal University among World's Leading Academic Centers.

1. Khodov I.A. Inversion of population distribution of felodipine conformations at increased concentration in dimethyl sulfoxide is a prerequisite to crystal nucleation. / Khodov I.A., Efimov S. V, Nikiforov M.Y., Klochkov V. V, Georgi N. // Journal of pharmaceutical sciences – 2014. – T. 103 – № 2 – C.392–394.

2. Khodov I.A. Determination of preferred conformations of ibuprofen in chloroform by 2D NOE spectroscopy. / Khodov I.A., Efimov S. V, Klochkov V. V, Alper G.A., Batista de Carvalho L.A.E. // European journal of pharmaceutical sciences: official journal of the European Federation for Pharmaceutical Sciences – 2014. – T. 65C – C.65–73.

ИНВЕРТИРОВАННЫЕ ОПАЛОВЫЕ МАТРИЦЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНАЯ ОСНОВА КАТАЛИЗАТОРОВ

Елисеева О.В., Дышин А.А., Киселёв М.Г.

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

eov@isc-ras.ru

Диоксид циркония широко применяется в промышленности в качестве катализатора, что предполагает наличие очень большой реакционной поверхности. Целью работы является получение опалоподобных матриц для дальнейшего получения пористого материала на основе диоксида циркония. Распространенным способом получения синтетического SiO_2 является гидролиз тетраэтоксисилана (ТЭОС) который позволяет контролировать как состав, так и геометрические характеристики наночастиц оксида кремния. На первом этапе опалоподобные матрицы были получены многоступенчатым золь-гель методом Штобера [1].

При обычном высушивании на воздухе или в вакууме в порах образцов возникают большие напряжения, связанные с поверхностным натяжением на границе раздела жидкость–газ. Действие этих сил в процессе сушки приводит к деформации полостей, а иногда и к разрушению опалоподобных структур. Сушка при сверхкритических условиях позволяет обойти эти проблемы.

Полученные матрицы были высушены с помощью scCO_2 и scEtOH . Следующим этапом работы стала импрегнация опаловых матриц методом многократной инфильтрации насыщенным раствором оксид-дихлорида циркония в воде. Далее матрицы вымачивали в 20% водном растворе аммиака и отжигали в высокотемпературной печи при температурах до 1200°C с целью восстановления солей циркония до ZrO_2 . В последствии опаловую матрицу была вытравлена до образования пористого материала состоящего из чистого ZrO_2 .

1. W. Stober, A. Fink, E. Bohn. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 26. P. 62.

INVERTED OPAL MATRICES AS A PROMISING CATALYST BASE

Eliseeva O.V., Dyshin A.A., Kiselev M.G.

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Ivanovo

eov@isc-ras.ru

Zirconium dioxide is widely applied in the industry as a catalyst, which implies the presence of a very large reaction surface. The aim of this work is to obtain opal-like matrices for production of a porous material based on zirconium dioxide.

A widespread method for the production of synthetic SiO₂ is the hydrolysis of tetraethoxysilane (TEOS). This method allows to control the structural and geometrical characteristics of silicon oxide nanoparticles. In the first stage, opal-like matrices were obtained by a multi-step sol-gel method by Stober [1].

During standard drying on air or in vacuum, large stresses arise in the pores of the samples, associated with a large surface tension at the liquid-gas interface. The action of these forces in the course of drying leads to deformation of the cavities and sometimes to the destruction of opal-like structures. Drying at supercritical conditions allows to bypass these problems. The received matrices were dried in scCO₂ and scEtOH mediums.

The next stage of work was the impregnation of opal matrices by the multiple infiltration method by a saturated solution of zirconium oxide-dichloride in water. Further, the matrices were soaked in a 20% water solution of ammonia and annealed in a high-temperature furnace at temperatures up to 1200°C in order to restore the zirconium salts to ZrO₂. Subsequently, the opal matrix was etched to form a porous material consisting of pure ZrO₂. The obtained material can be used as a catalyst. This material satisfies the basic requirements of catalysts – it has a large surface and a frame structure.

1. W. Stober, A. Fink, E. Bohn. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.* 1968. V. 26. P. 62.

ФОРМИРОВАНИЕ МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ЦИНКА ПРИ ТЕРМОПАРОВОЙ ОБРАБОТКЕ

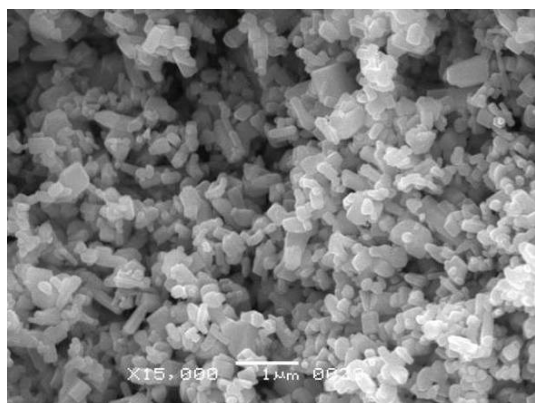
Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Муравьёва Г.П.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

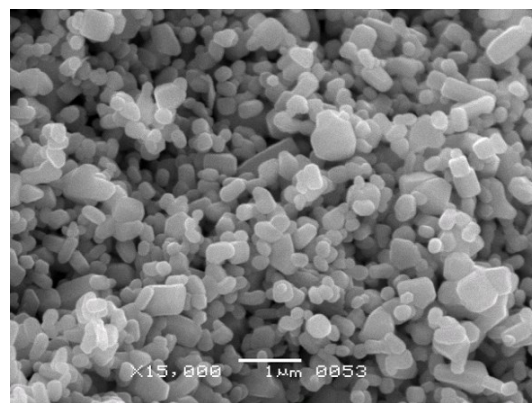
Ivakin@kge.msu.ru

Исследованы дисперсность и фракционный состав мелкокристаллического порошка, образующегося при температурах 100-400°C в процессе обработки оксида цинка в водной среде. Оксид цинка, марки «х.ч. для люминофоров», помещался в автоклав в контейнере из тефлона (при температурах 100-300°C) или из нержавеющей стали ($T = 300-400^\circ\text{C}$) на подставке. Оксид цинка использовался в исходном состоянии или с предварительно нанесённым активатором превращения, хлоридом аммония, в количестве 0,3% от массы ZnO. Вода или водный раствор заливались в контейнер с порошком ZnO или вне контейнера на дно автоклава. Благодаря этому процесс проходил в конденсированной воде, т.е. в гидротермальных условиях, или в паре воды – в термопаровых условиях при давлениях от 0,1 МПа до 26,8 МПа. Распределение кристаллов по размерам и характеристики дисперсного состава образцов ZnO определялись методом анализа изображений [1], полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа. Установлено, что распределение по размерам кристаллов оксида цинка с нанесённым хлоридом аммония описывается одномодульной логнормальной функцией со средним размером кристаллов $0,184 \pm 0,001$ мкм, эквивалентным средней площади изображения частиц (рис. 1 а, б). После выдержки такого оксида цинка в течение 6 ч в парах воды при 100°C и давлении 0,1 МПа кристаллы становятся более крупными и изометричными, в распределении по размерам появляется три фракции кристаллов (на рис. 1 в, г показаны пунктиром) со средними размерами $0,211 \pm 0,016$ мкм; $0,269 \pm 0,038$ мкм и $0,643 \pm 0,150$ мкм. В зависимости от условий превращения образуется до пяти фракций со средними размерами кристаллов от 0,08 до более 6 мкм. Обработка ZnO в парах воды или конденсированной воде в отсутствие активатора не меняет морфологии и

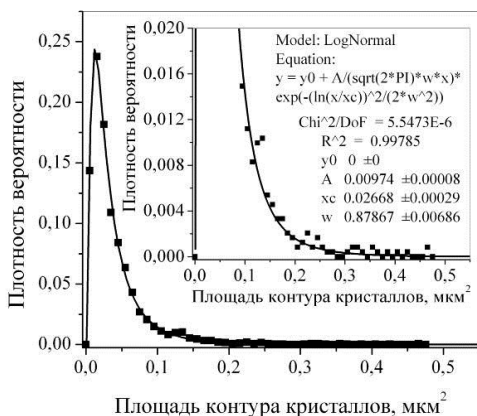
размера кристаллов. В присутствии активатора протеканию рекристаллизации ZnO способствует среда паров воды или водного флюида, а в среде конденсированной воды скорость превращения резко снижается (в 3 раза при 300°C). Обнаружены две температурные области, в одной из которых на перераспределение массы влияет внесённый активатор, а в другой – совместное действие активатора и собственной термоактивированной подвижности поверхностного слоя кристаллов. Обсуждение результатов построено на представлении о твёрдофазной подвижности кристаллов, которая появляется при взаимодействии оксида с водной средой в присутствии добавки активатора.



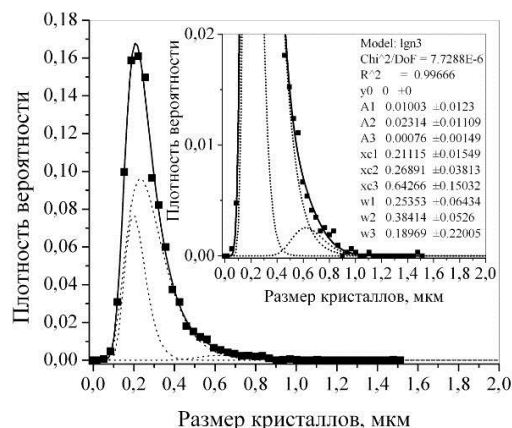
А



В



Б



Г

Рис. 1. Морфология (а, в) и распределение по размерам кристаллов (б, г) оксида цинка после нанесения 0,3% NH₄Cl (а, б) и выдержки в течение 6 часов при 100°C в паре воды при 0,1 МПа (в, г). На вставках в увеличенном масштабе показан участок аппроксимирующей функции и расположение экспериментальных точек. На вставке графика б показан вид уравнения логнормального распределения, в котором А – параметр, пропорциональный числу кристаллов, хс – средняя величина, w – ширина распределения.

[1] Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Холодкова А.А. Определение дисперсного состава мелкокристаллического порошка и его зависимости от условий синтеза с помощью электронной микроскопии. Тезисы докладов, настоящий сборник.

FORMATION OF FINE-CRYSTALLINE ZINC OXIDE DURING THERMOVAPOROUS TREATMENT

Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Muravieva G.P.

Chemistry department of Lomonosov Moscow State University, Moscow

Ivakin@kge.msu.ru

Dispersity and fraction composition of fine-crystalline powder formed at temperature of 100-400°C during treatment of zinc oxide in the aqueous medium was investigated. Zinc oxide of "reagent grade for luminophores" was placed in the autoclave in a container of teflon (at temperatures of 100-300°C) or stainless steel (T = 300-400°C) on a support. The zinc oxide was used in the initial state or with the conversion activator (ammonium chloride, in an amount of 0.3% by weight of ZnO) previously applied to the surface. Water or aqueous solutions were poured into a container with ZnO powder or outside the container to the bottom of the autoclave. The process took place in the condensed water, ie, under hydrothermal conditions, or in a water vapour - thermovaporous conditions, at pressures from 0.1 MPa to 26.8 MPa. The crystal size distribution and the characteristics of the dispersity of ZnO samples were determined by analysis method of scanning electron microscope images [1]. The size distribution of the zinc oxide crystals coated with 0.3% ammonium chloride was described by the single-module lognormal function with an average crystal size of $0.184 \pm 0.001 \mu\text{m}$, equivalent to the average area of the particle image (Fig. 1a, b). After treatment of the zinc oxide for 6 hours in water vapor at 100°C and a pressure of 0.1 MPa the crystals upsized and became more isometric (Fig. 1c). Three fractions of crystals with average sizes of $0,211 \pm 0,016 \mu\text{m}$; $0,269 \pm 0,038 \mu\text{m}$ and $0,643 \pm 0,150 \mu\text{m}$ appeared in the size distribution of the crystals (Fig. 1, d shown by dashed lines). Depending on the conversion conditions up to five fractions with an average crystal size from 0.08 to over 6 μm formed. The ZnO treatment in medium of water vapor or condensed water in the absence of the activator did not change the crystal size and morphology. In the presence of activator the medium of water vapor or water fluid promoted recrystallization of ZnO. The conversion rate in the medium of condensed water sharply decreased (by 3 times at

300°C). Two temperature regions were found, in one of which the redistribution of mass was affected by the presence of an activator, and in another one - by the combined action of an activator and the thermally activated mobility of the surface layer of crystals. Discussion of the results based on the representation of the appearance of solid-phase mobility in the interaction of the oxide with an aqueous medium in the presence of an activating additive.

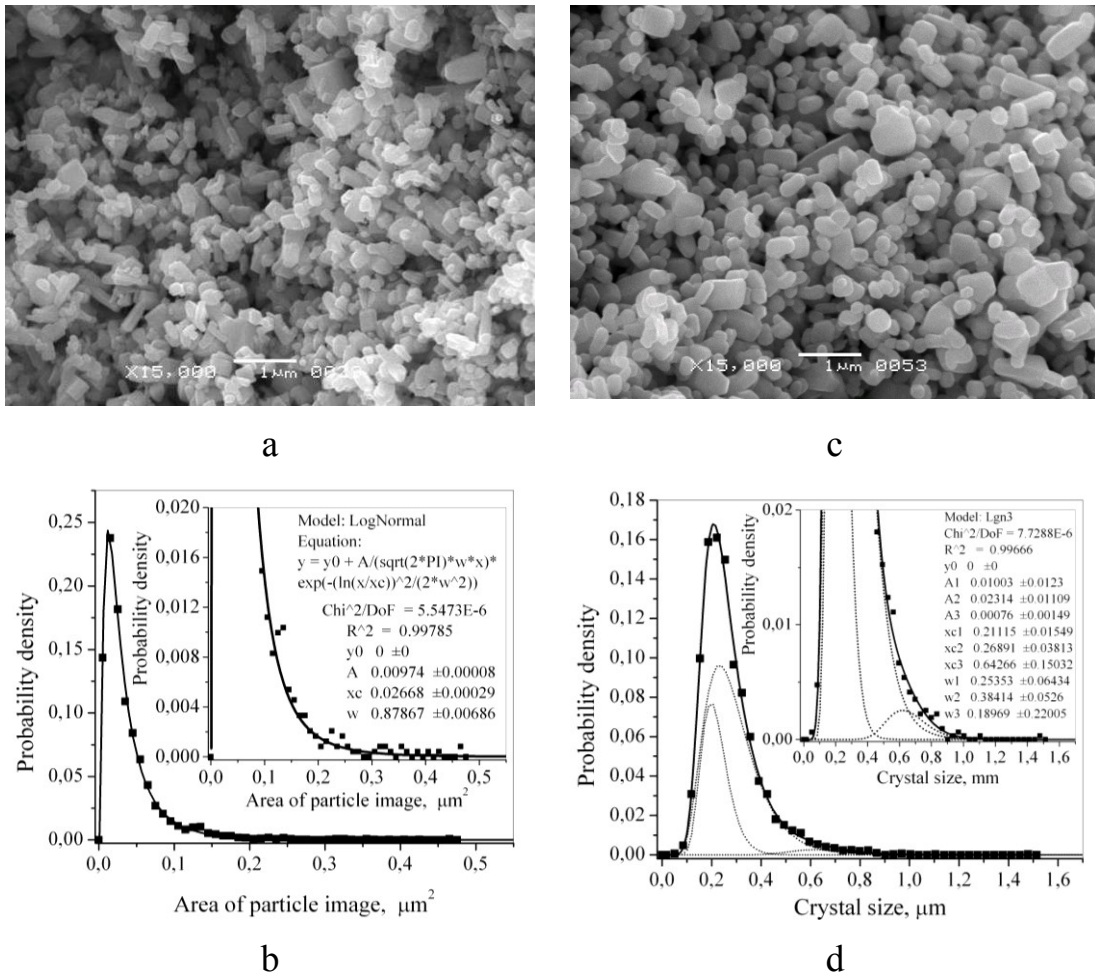


Fig. 1. Morphology (a, c) and size distribution of crystals (b, d) after application of 0,3% NH_4Cl on the zinc oxide (a, b), and after exposure for 6 hours at 100°C in water vapor at 0.1 MPa (c, d). The insets an enlarged scale show the portion of approximating functions and the location of the data points. The inset of graph b shows the used equation of lognormal distribution, in which A - parameter proportional to the number of crystals, xc - the average value, w - the width of the distribution.

[1] Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Kholodkova A.A. Dispersion composition of fine-crystalline powder and its dependence on the synthesis conditions determined by electron microscopy. Abstracts, present collection.

ДЕГИДРОКОНДЕНСАЦИЯ АЦЕТОНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Ивахнов А.Д., Скребец Т.Э., Богданов М.В.

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

ivahnov-tema@yandex.ru

Современный тонкий промышленный органический синтез решает две основные задачи: производство полупродуктов для других отраслей промышленности и получение целевых продуктов общего назначения. Поэтому, в настоящее время нет ни одной отрасли народного хозяйства, в которой не использовались бы продукты тонкого органического синтеза и его переработки.

Одним из продуктов тонкого органического синтеза является мезитилен (1,3,5 – триметилбензол), который широко используется в качестве реагента при синтезе красителей, как высокооктановая добавка к моторному топливу.

Современные промышленные способы получения мезитилена не лишены как технологических недостатков, так и экологических осложнений. Традиционным способом получения 1,3,5 – триметилбензола в промышленности является выделение его из изомеризата риформинга нефтепродуктов. Основной способ синтеза мезитилена – каталитическая изомеризация псевдокумола. Снижение себестоимости продукта возможно за счёт применения более дешёвых реагентов. Одним из таких реагентов является ацетон, который при альдольно-кетоновой конденсации способен тримеризоваться в мезитилен. Приведённые в литературных источниках условия тримеризации не позволяют получить мезитилен с выходом более 40%. Данный недостаток вероятно можно преодолеть проведением процесса конденсации в сверхкритическом состоянии ацетона. В процессе тримеризации ацетона наряду с мезитиленом образуются и другие ценные продукты (форон, изофороны), которые нашли применение в качестве фунгицидов, регуляторов роста растений, диспергаторов и стабилизаторов пестицидов.

Данная работа направлена на изучение процесса самоконденсации ацетона в суб- и сверхкритическом состоянии (критические параметры: 236°C, 47 атм, 0,278 г/мл) с целью оценки возможности получения целевых продуктов с высоким выходом.

В работе использована лабораторная реакционная система TI-LabS-100Control, включающая автоклав, магнитную мешалку и корзинку, блок управления температурой и скоростью перемешивания с контролем давления.

Обработку ацетона проводили в реакторе, имеющем характеристики: предельное рабочее давление 750 бар, максимальная рабочая температура 600°C, материал Инконель 718, объем 100 мл. Погрешность измерения контролируемых параметров: отклонение от температуры - 10°C, отклонение от давления - 1 атм.

Идентификацию продуктов реакции проводили методом ГХ-МС на хроматомасс-спектрометре GC-MS QP2010Ultra (Shimadzu, Япония). Количественный анализ выполнен методом ГХ-ПИД с использованием колонки DB-5MS 30 м x 0,32 мм x 1 мкм, внутренний стандарт – толуол.

Среди продуктов реакции 98% составляют мезитилен, мезитилоксид, форон, α - и β -изофороны, изомезитилоксид. Влияние продолжительности проведения процесса и плотности флюида приведено на рисунках 1 и 2.

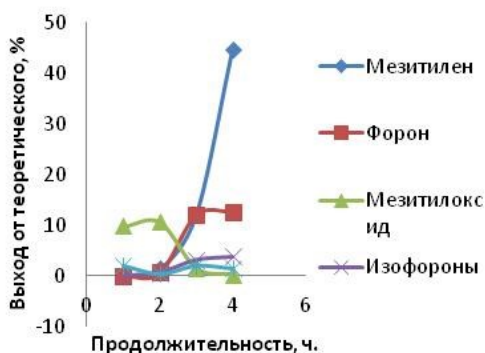


Рис.1. Влияние продолжительности процесса на выход основных продуктов при плотности флюида 5,5 моль/л

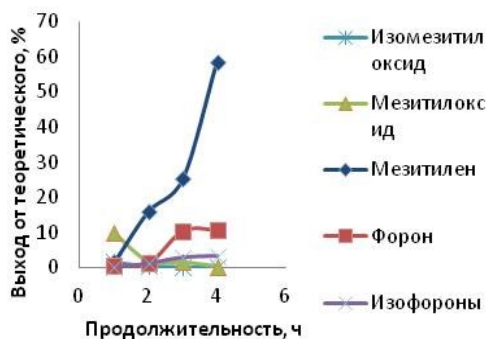


Рис.2. Влияние продолжительности процесса на выход основных продуктов при плотности флюида 8,2 моль/л

Степень конверсии ацетона достигает 75%. На долю изофоронов и изомезитилоксида в составе продуктов приходится суммарно не более 4% при выходе мезитилена до 60% от теоретического. Выход форона достигает 12%.

Повышение плотности флюида способствует увеличению селективности процесса конденсации по отношению к мезитилену. Динамика накопления мезитилена может быть описана кинетическим уравнением нулевого порядка.

DEHYDROCONDENSATION OF ACETONE IN SUPERCRITICAL CONDITIONS

Ivakhnov A.D., Skrebets T.E., Bogdanov M.V.

Northern Arctic Federal University by M. V. Lomonosov, Arkhangelsk

ivakhnov-tema@yandex.ru

Modern industrial organic synthesis solves two main objectives: production of semi-products for other industries and receiving target products of general purpose. Therefore, there is now no any branch of the national economy in which products of organic synthesis and its processing wouldn't be used.

Mezitylene (1,3,5 – triemethylbenzene) is one of the products of organic synthesis which is widely used as reagent at dyes synthesis and as high-octane additive to motor fuel.

Modern industrial ways of a mezitylene production aren't deprived of both technological shortcomings, and ecological complications. A traditional way of receiving 1,3,5 – the trimetilbenzene in the industry is its allocation from the products of oil products reforming. A catalytic isomerization of pseudo-cumene is the main way of synthesis of a mezitylene. Decrease in prime cost of a product is possible due to use of cheaper reagents. One of such reagents is acetone which is capable to trimerize in to mezitylene by the aldolno-krotone condensation way. The conditions of a dehydrocondensation given in references don't allow to receive mezitylene with an yield more than 40%. This shortcoming can possibly be overcome carrying out process of condensation in supercritical condition of acetone. In the course of an acetone trimerization along with mezitilene also other valuable products (pforone, izopforone) are formed. These products have found application as fungicides, regulators of growth of plants, dispergators and stabilizers of pesticides. This work is directed to studying of process of acetone self-condensation in sub- and supercritical conditions (critical parameters: 236°C, 47 atm, 0,278 g/ml) for the purpose of an assessment of a possibility of receiving target products with a high yield.

The laboratory reactionary system TI-LabS-100Control which consists of the autoclave, a magnetic mixer and a basket, the control unit of temperature and speed of hashing with control of pressure was used. Processing of acetone was carried out in the reactor having characteristics: extreme working pressure is 750 bars, the maximum working temperature 600°C, the material Inconel 718, volume is 100 ml. Error of measurement of controlled parameters: a deviation from temperature - 10°C, a deviation from pressure - 1 atm.

Identification of reaction products was carried out by the GH-MS method on GC-MS QP2010Ultra chromatomass-spectrometer (Shimadzu, Japan). The quantitative analysis is made by the GH-PID method with use of the column DB-5MS 30 of m x 0,32 mm x 1 micron, the internal standard – toluene.

Among the reaction products of 98% make mezitylene, mesityloxyde, pforone, α - and β -izopforone, isomesityloxyde. Influence of duration of carrying out process and density of a fluid is given in figures 1 and 2.

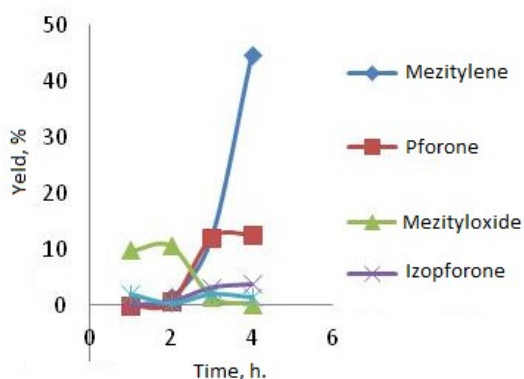


Fig. 1. Influence of process duration on an exit of the main products at the density of fluid of 5,5 mol/l

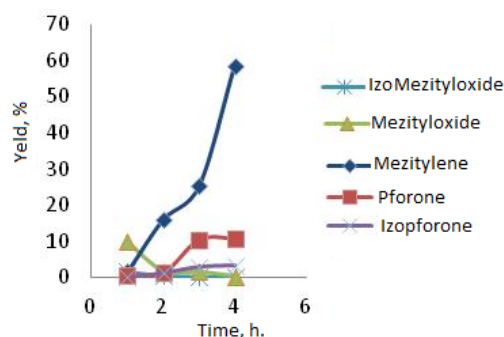


Fig.2. Influence of process duration on an exit of the main products at the density of fluid of 8,2 mol/l

Extent of conversion of acetone reaches 75%. No more than 4% are the izopforon and isomesityloxyde when the yield of a mezitylene is about 60% from theoretical. The yield of a pforone reaches 12%. Increase in density of a fluid promotes increase in selectivity of process of condensation in relation to a mezitylene. Dynamics of accumulation of a mezitylene can be described by the kinetic equation of a zero order.

**КОНФОРМАЦИОННОЕ МНОГООБРАЗИЕ КАРБАМАЗЕПИНА В
СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА.
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ.**

Ивлев Д.В., Киселев М.Г.

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

dvi@isc-ras.ru

Разработка высоко-растворимых форм лекарственных соединений является одним из наиболее активно развивающихся направлений фармации в настоящее время. Большинство лекарственных средств используются в кристаллической форме и, таким образом, их растворимость определяется полиморфизмом. Формирование той или иной полиморфной модификации, в свою очередь, определяется рядом характеристик, одной из которых является конформационное многообразие соединения.

В представляемой работе было исследовано конформационное многообразие карбамазепина. Карбамазепин является противосудорожным препаратом, используется для лечения эпилепсии и невралгии тройничного нерва, служит в качестве модельного соединения для изучения кристаллического полиморфизма. Карбамазепин известен уже более 50 лет, но его использование затруднено из-за ограниченной биодоступности. В последнее время в фармации наблюдается возобновление интереса к этому соединению, связанное с получением микронизированных форм карбамазепина на основе сверхкритических флюидных технологий, где в качестве растворителя применяется сверхкритический диоксид углерода.

Изменение конформационного многообразия карбамазепина как функция параметров состояния растворителя может приводить к изменению его полиморфной модификации в процессе кристаллизации из сверхкритического раствора. Изучение изменения популяций конформеров от параметров состояния сверхкритического флюида являлось основной целью нашей работы. В работе было проведено молекулярно-динамическое моделирование карбамазепина в сверхкритическом CO₂ при различных значениях параметров

состояния. Конформационное многообразие карбамазепина было изучено методом метадинамики. Результаты этого исследования обсуждаются в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 16-53-150007 НЦНИ_а, 17-03-00459.

**CONFORMATIONAL MANIFOLD OF CARBAMAZEPINE IN
SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE. COMPUTER SIMULATIONS.**

Ivlev D.V., Kiselev M.G.

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

dvi@isc-ras.ru

A development of good soluble forms of drug compounds is one of the most actively developing areas of pharmacy at the present time. Most drugs are used in crystal form and, thus, their solubility is determined by polymorphism. The formation of a particular polymorphic modification is determined by a series of characteristics, one of which is the conformational manifold of the compound.

In this work, we studied the conformational manifold of carbamazepine. Carbamazepine is an anticonvulsant, use to treat epilepsy and trigeminal neuralgia, has served as a model compound for the study of crystal polymorphism. Carbamazepine has been in use for almost 50 years, but its applying is difficult due to dissolution limited bioavailability. Recently, pharmacy has seen renewed interest in this compound associated with the production of micronized forms of carbamazepine based on supercritical fluid technologies, where supercritical carbon dioxide was used as a solvent.

The change in the conformational manifold of carbamazepine as a function of the parameters of the state of the solvent can lead to a change in its polymorphic modification during crystallization from the supercritical solution. The main goal of our work was to study the change in the populations of conformers from the supercritical fluid state parameters.

Molecular dynamics simulations of carbamazepine in supercritical CO₂ at different values of the state parameters performed in this work. The conformational manifold of carbamazepine was studied by the metadynamics method. The results of this study are discussed in the report.

This work was supported by the RFBR grants № 16-53-150007 HQHH_a, 17-03-00459.

СТ-21

ЭФФЕКТИВНЫЕ АЛГОРИТМЫ АНАЛИЗА ДАННЫХ В СПЕКЛ-КОРРЕЛОМЕТРИИ НЕСТАЦИОНАРНЫХ СКФ МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМ

Исаева Е.А., Исаева А.А., Самойлов Л.В., Зимняков Д.А.

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

27isaevaea@mail.ru

Одним из эффективных методов исследования микроскопической и мезоскопической динамики многократно рассеивающих многофазных систем со сверхкритическими флюидными (СКФ) компонентами является корреляционный анализ пространственно-временных флуктуаций рассеянного лазерного излучения [1]. В традиционных схемах анализа подвижности рассеивающих центров с использованием эффекта многократного динамического рассеяния света применяется «одноточечный» принцип регистрации рассеянного зондирующего излучения, когда апертура детектора соизмерима с характерным размером области когерентности рассеянного светового поля (спекла). В то же время, развивающиеся в последнее десятилетие методы спекл-коррелометрии полного поля и многоспекловой диффузионно-волновой спектроскопии [2] обладают несомненным преимуществом по сравнению с традиционной «одноточечной» диффузионно-волновой спектроскопией. Это преимущество обусловлено робастностью оценок корреляционных характеристик рассеянного света вследствие использования процедур усреднения, как в пространственной, так и во временной областях.

В работе обсуждаются различные подходы к количественному описанию временной декорреляции зондирующего лазерного излучения, многократно рассеянного нестационарными многофазными системами с СКФ компонентами (насыщенными СКФ пористыми средами, пеноподобными материалами, синтезируемыми из растворов полимеров в СКФ).

1. D.A. Zimnyakov, S.P. Chekmasov, O.V. Ushakova, E.A. Isaeva, V.N. Bagratashvili, and S.B. Yermolenko, “Laser speckle probes of relaxation dynamics in soft porous media saturated by near-critical fluids,” *Applied Optics* 53(10), p. B12-B21 (2014).
2. V. Viasnoff, F. Lequeux, and D.J. Pine, “Multispeckle diffusing-wave spectroscopy: A tool to study slow relaxation and time-dependent dynamics,” *Review of Scientific Instruments* 73(6), p. 2336-2344 (2002).

**EFFECTIVE ALGORITHMS OF DATA ANALYSIS FOR SPECKLE
CORRELOMETRY OF NON-STATIONARY SCF MULTI-PHASE SYSTEMS**

Isaeva E.A., Isaeva A.A., Samoilov L.V., Zimnyakov D.A.

Yury Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov

27isaevaeva@mail.ru

One of the most effective methods for studying of the microscopic and mesoscopic dynamics in multiple scattering multi-phase systems with the supercritical fluidic (SCF) components is the correlation analysis of the spatial-temporal fluctuations of scattered laser light [1]. The “single-point” principle of detection of scattered laser light is used in the traditional schemes of the scatter mobility analysis with the use of the effect of multiple dynamic scattering of light. In this case the detector aperture is comparable with the characteristic size of coherence area (the speckle) of the scattered optical field. At the same time the techniques of full-field speckle correlometry and multispeckle diffusing wave spectroscopy [2] rapidly developing in the past decade have the certain advantage compared with the traditional “single-point” diffusing wave spectroscopy. This advantage is due to the robustness of estimates of the correlation properties of scattered light because of the averaging in the spatial domain and in the temporal domain as well.

We discuss in this work the various approaches to the quantitative description of the temporal decorrelation of the probe laser light multiple scattered by non-stationary multi-phase systems with the supercritical fluidic components (SCF-saturated porous media, foam-like substances synthesized using polymer solutions in the supercritical fluids).

1. D.A. Zimnyakov, S.P. Chekmasov, O.V. Ushakova, E.A. Isaeva, V.N. Bagratashvili, and S.B. Yermolenko, “Laser speckle probes of relaxation dynamics in soft porous media saturated by near-critical fluids,” *Applied Optics* 53(10), p. B12-B21 (2014).
2. V. Viasnoff, F. Lequeux, and D.J. Pine, “Multispeckle diffusing-wave spectroscopy: A tool to study slow relaxation and time-dependent dynamics,” *Review of Scientific Instruments* 73(6), p. 2336-2344 (2002).

**МЕТОД СПИНОВЫХ ЗОНДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И
ДЕГРАДАЦИИ D,L-ПОЛИЛАКТИДА,
МИКРОНИЗИРОВАННОГО В СК CO₂**

Короткевич А.А.¹, Голубева Е.Н.¹, Чумакова Н.А.¹, Попов В.К.²,
Богородский С.Э.², Юшкова Ю.В.³, Григорьев И.А.³, Мельников М.Я.¹

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

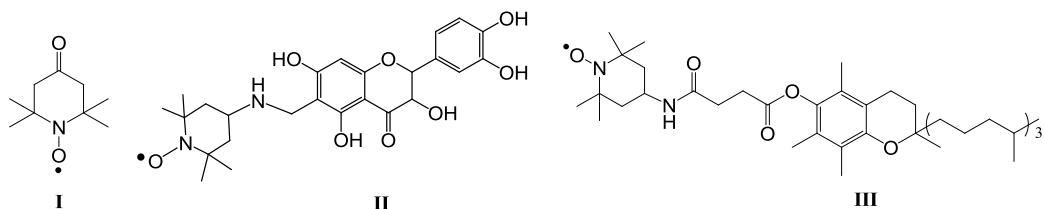
²*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва*

³*НИОХ СО РАН, Новосибирск*

alexkorotkevich.chem@gmail.com

Важной задачей разработки новых лекарственных форм пролонгированного действия на основе биоразлагаемых полимеров является выбор адекватных методов, позволяющих контролировать процессы импрегнации полимерных матриц биологически активными веществами, формирования полимерных микроструктур и их биодegradации. Одним из таких методов является спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в варианте методики спинового зонда. В представленном докладе в качестве зондов, моделирующих биологически активные соединения, были использованы вещества, содержащие парамагнитный нитроксильный фрагмент. Известно, что такие соединения обладают антиоксидантной и противоопухолевой активностью [1]. Более того, было доказано, что введение нитроксильных фрагментов в молекулы биологически активных соединений может приводить к увеличению их фармакологической активности [2]. Анализ формы спектров ЭПР нитроксильных радикалов позволяет оценить среднюю и локальную концентрации биологически активных молекул, характеристики их вращательной и поступательной диффузии в полимерных микрокапсулах, а также контролировать кинетику высвобождения зонда из микрокапсулы и изменение структуры полимерной матрицы в ходе биодegradации полимера. В качестве полимерной матрицы для микрокапсул был выбран аморфный D,L-полилактид, в качестве парамагнитных биологически активных добавок -

2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксил (ТЕМПОН), спин-меченый дигидрокверцетин (I) и токоферол (II).



В качестве сверхкритического растворителя использовали диоксид углерода. Микрочастицы импрегнированного полилактида были получены методами PGSS и СКФ монолитизации с последующим криоизмельчением.

Средние концентрации парамагнитных веществ были определены путем двойного интегрирования спектров ЭПР, локальные концентрации – путем анализа уширения линий в спектре. Согласно данным ЭПР молекулы допанта во всех образцах распределены по матрице равномерно. Вращение парамагнитных частиц заторможено даже в случае компактной молекулы ТЕМПОН, что, по-видимому, обусловлено образованием водородных связей между функциональными группами органических молекул и полимера. Об этом свидетельствует и низкая скорость выхода биологически активных молекул в буферный раствор (рН=7.4), сопоставимая со скоростью биodeградации самого полилактида.

Таким образом, спектроскопия ЭПР является перспективным методом качественной и количественной характеристики микрокапсулированных биологически активных веществ и процессов, моделирующих их биodeградацию.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №16-03-00333 и 17-02-00445).

1. Плисс Е.М., Сень В.Д., Тихонов И.В. Нитроксильные радикалы в химических и биохимических процессах, LAP LAMBERT Academic Publishing (Saarbrücken), 2013. 118 с.

2. Grigor'ev I.A., Tkacheva N.I., Morozov S.V., Conjugates of Natural Compounds with Nitroxyl Radicals as a Basis for Creation of Pharmacological Agents of New Generation, Current Medicinal Chemistry, 2014, vol. 21, No 24, pp. 2839-2852.

**SPIN-PROBE APPROACH FOR INVESTIGATION OF STRUCTURE AND
DEGRADATION OF D,L-POLYLACTIDE MICRONIZED IN SC CO₂**

Korotkevich A.A.¹, Golubeva E.N.¹, Chumakova N.A.¹, Popov V.K.²,
Bogorodski S.E.², Yushkova Yu.V.³, Grigor'ev I.A.³, Mel'nikov M.Ya.¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Chemical Department, Moscow*

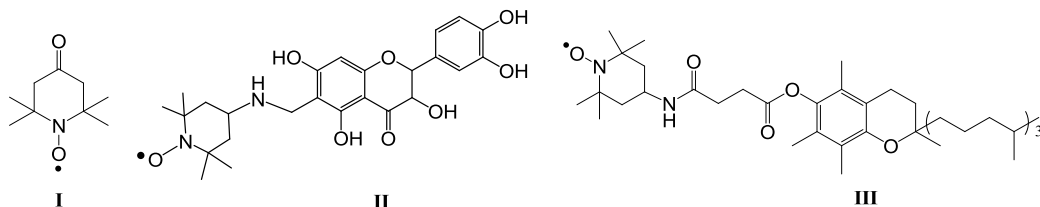
²*FSRC "Crystallography and Photonics", RAS, Moscow*

³*Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, SB RAS, Novosibirsk*

alexkorotkevich.chem@gmail.com

The search for reliable methods suitable for control of polymer matrices impregnation with biologically active substances, polymer microstructures formation, and their biodegradation is a significant challenge in the development of novel prolonged action drug forms based on biodegradable polymers. The spin-probe-based approach of electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy could be one of such techniques. In this study, the compounds containing paramagnetic nitroxyl fragment were used as spin probes modeling the biologically active substances. These compounds were reported to possess antitumor and antioxidant activity [1]. Furthermore, the increase of pharmaceutical activity after incorporation of nitroxyl fragment was revealed [2]. The shape of nitroxyl radicals EPR-spectra allows to estimate the average and local concentration of biologically active molecules, their rotational mobility and to control the release rate from microcapsules and structural changes of the matrix caused by polymer degradation.

The amorphous D,L-poly(lactide) was used as a polymer matrix for microcapsules; 2,2,6,6-tetramethyl-4-oxo-1-oxyl (TEMPONE) (I), spin-labelled dihydroquercetine (II) and α -tocopherol (III) were chosen as paramagnetic species.



Mannich reaction of 4-amino-TEMPO, formaldehyde, and dihydroquercetin was applied to obtain the conjugate (II). To obtain the conjugate (III), Friedel-Crafts acylation of α -tocopherol with succinic anhydride to get the corresponding succinate was used. Then the product reacted with N-hydroxysuccinimide, and a target molecule was obtained by treatment of the succinimide with 4-amino-TEMPO.

Supercritical carbon dioxide was used as a solvent. The microparticles of impregnated polylactide were obtained by PGSS technique and SCF monolitization technique followed by cryogrinding. The average concentration of paramagnetic species was determined by double integration of EPR-spectra, local concentrations – by the analysis of spectral line broadening. According to EPR-data, the molecules are evenly spread within the polymer matrix in all samples. Rotation of paramagnetic molecules is slowed down in all cases even in the case of TEMPONE, although it is a compact molecule. It might be caused by hydrogen bonds formation between the functional groups of organic molecules and polymer. It is confirmed by kinetic measurements which have shown a low rate of release to a buffer solution (pH=7.4) which is comparable with the rate of polymer degradation.

Therefore, EPR-spectroscopy might be considered as a promising tool for characterization of polymer matrices doped with paramagnetic physiologically active substances and processes modeling their degradation.

This study is supported by RFBR (grants №16-03-00333 и 17-02-00445)

1 Pliss E.M., Sen' V.D., Tikhonov I.V. Nitroxide radicals in chemical and biochemical processes, LAP LAMBERT Academic Publishing (Saarbrücken), 2013. 118P.

2. Grigor'ev I.A., Tkacheva N.I., Morozov S.V., Conjugates of Natural Compounds with Nitroxyl Radicals as a Basis for Creation of Pharmacological Agents of New Generation, Current Medicinal Chemistry, 2014, vol. 21, No 24, pp. 2839-2852.

ПРЕВРАЩЕНИЕ ФЕНОЛА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

Кочеткова Т.А.¹, Кондратюк А.В.², Коклин А.Е.¹, Лунин В.В.^{2,1}, Богдан В.И.^{1,2}

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

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

Kochetkova.tatia@yandex.ru

Фенолы относятся к сильнейшим загрязнителям окружающей среды. Использование сверхкритической воды (СКВ) в качестве окислителя для разложения тяжелых токсических соединений и очистки сточных вод характеризуется рядом преимуществ по сравнению со сжиганием или жидкофазным окислением. Практически все исследования по утилизации фенольных соединений в СКВ проводятся в окислительных условиях (окислители – перекись водорода, воздух, селитра и т.д.) и/или в присутствии катализаторов. Целью настоящей работы являлось исследование конверсии фенола и циклогексанола в СКВ в реакторе проточного типа.

Эксперименты проводили в трубчатом реакторе (нержавеющая сталь марки 316) в диапазоне температур 500-750°C, при давлении 300 атм и объемной скорости 1.2-2 ч⁻¹.

Превращение фенола при 500-600°C протекает с образованием только ароматических продуктов, таких как бензол, толуол, нафталин и ряда полициклических ароматических углеводородов. Практически полная конверсия фенола достигается практически только при 750°C, при этом селективность по газообразным продуктам H₂, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ не превышает 30%.

INTERACTION OF PHENOL AND CYCLOHEXANOL WITH SUPERCRITICAL WATER

Kochetkova T.A.¹, Kondratyuk A.V.², Koklin A.E.¹, Lunin V.V.^{2,1}, Bogdan V.I.^{1,2}

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

²*Chemical Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow*

Kochetkova.tatia@yandex.ru

Phenols are one of the strongest pollutants of the environment. The use of supercritical water (SCW) for the utilization of different toxic compounds and wastewater treatment has several advantages over burning or liquid-phase oxidation. Almost all studies of the phenols conversion in SCW were carried out under oxidizing conditions (hydrogen peroxide, air) and/or in the presence of catalysts. The aim of this work was to study phenol and cyclohexanol conversion in supercritical water without catalyst in a flow type reactor.

Experiments were carried out in the 500-750°C temperature range and at a pressure of 300 bar in a stainless steel 316 tubular reactor (i.d. 4 mm), LHSV - 1.2-2 h⁻¹.

At a temperature of 500-600°C the only products of phenol conversion in SCW are aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, naphthalene and polycyclic aromatic hydrocarbons. Almost complete conversion of phenol is achieved at 750°C with selectivity to gaseous products (H₂, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆) not higher than 30%.

СКФ ИНКАПСУЛЯЦИЯ ИБУПРОФЕНА В МИКРОЧАСТИЦЫ НОВЫХ ТИПОВ D,L-ПОЛИЛАКТИДОВ

Кротова Л.И.¹, Богородский С.Э.¹, Дунаев А.Г.¹, Нифантьев И.Э.², Попов В.К.¹,
Шляхтин А.В.²

¹ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва

²Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

krollar@yandex.ru

В работе использован метод PGSS (Particles from Gas Saturated Solution) СКФ инкапсуляции биоактивных субстанций в биорезорбируемые полимерные структуры определенного химического состава, полидисперсности и морфологии на установке, разработанной и изготовленной во ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.

Для исследования процесса СКФ инкапсуляции в биорезорбируемые полимерные микрочастицы была выбрана фармацевтическая субстанция R-ибупрофена производства *3B Pharmachem International Co., Ltd. (Вухан, КНР)*. Биорезорбируемыми полимерами для формирования микрочастиц-носителей служили 3 вида аморфных D,L-полилактидов с молекулярными массами M_n от 8600 до 14000 Да, синтезированных нами с использованием высокоэффективных и низкотоксичных катализаторов на основе 1,5,7-триазабицикло[4,4,0]децена-5 и (2,6-ди-tert-бутил-4-метилфенокси)-бутилмагния с этанолом в качестве инициатора. В качестве контроля (образцов сравнения) использовались коммерческие D,L-полилактиды марок Purasorb PDL 02 и PDL04 производства "PURAC Biochem bv" (Нидерланды).

Изучение морфологии полимерных микрочастиц, а также их распределений по размерам осуществлялось на основе анализа изображений со сканирующего электронного микроскопа PHENOM ProX (Нидерланды). Исследование молекулярно-массового распределения полимеров до и после их обработки в ск-СО₂ проводилось на жидкостном хроматографе "Стайер" (НПО Аквилон, Москва, Россия). В результате проведенных экспериментов методом УФ-спектрофотометрии была изучена кинетика высвобождения *in vitro* ибупрофена

в раствор фосфатно-солевого буфера из полилактидных микрочастиц. Показано, что за первые сутки из образцов выходит до 40% от общего веса, содержащегося в смеси ибупрофена, главным образом, находящегося на поверхности микрочастиц. При этом, в зависимости от типа и молекулярной массы использованных D,L-полилактидов, а также морфологии полученных из них микрочастиц, общая продолжительность выхода ибупрофена могло достигать 30 суток.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (Проект № 16-13-10344).

**SCF INCAPSULATION OF IBUPROFEN TO NEW TYPES
D, L-POLYLACTIDE MICROPARTICLES**

Krotova L.I.¹, Bogorodsky S.E.¹, Dunaev A.G.¹, Nifantiev I.E.², Popov V.K.¹,
Shlyakhtin A.V.²

¹*Institute of Photonic Technologies of FSRC "Crystallography and Photonics" RAS,
Moscow*

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

krollar@yandex.ru

PGSS (Particles from Gas Saturated Solution) method for encapsulation of bioactive substances into bioresorbable polymeric structures of a certain chemical composition, polydispersity and morphology using pilot set-up developed and manufactured at the FSRC "Crystallography and Photonics" RAS has been performed.

To study the process of SCF encapsulation in bioresorbable polymeric microparticles, the pharmaceutical substance of R-Ibuprofen, manufactured by 3B Pharmachem International Co., Ltd. was chosen. Three different types of amorphous D,L-poly lactides with molecular weights M_n from 8600 to 14000 Da, synthesized by us using highly efficient and low-toxic catalysts based on 1,5,7-triazabicyclo [4,4,0] Decene-5 and (2,6-di-ter-butyl-4-methylphenoxy) butylmagnesium with ethanol as the initiator were used for bioresorbable particles fabrication. As a control (reference samples), commercial D,L-poly lactides of Purasorb PDL 02 and PDL04 from PURAC Biochem bv (Netherlands) were used.

Experimental study of the polymer microparticles morphology, as well as their size distributions, was performed on the basis of the analysis of images from the scanning electron microscope PHENOM ProX (Netherlands). The analysis of the molecular weight distribution of the polymers before and after their treatment in SC-CO₂ was carried out using gel-permeation chromatograph "Stayer" (NGO Aquilon, Moscow, Russia). As a result of our experiments, the release kinetics of ibuprofen into a phosphate-buffered saline solution from polylactide microparticles was studied by UV spectrophotometry. It is shown that at the first day up to 40% of the total amount of ibuprofen contained in the mixture, mainly on the surface of the microparticles,

was released from the samples. Depending on the type and molecular weight of the used D,L-poly lactides, and also the morphology obtained from them microparticles, the total time of ibuprofen release can be extended for up to 30 days.

We acknowledge the financial support of Russian Science Foundation (Project № 16-13-10344).

**ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ
СКАФФОЛДОВ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА
УГЛЕРОДА**

Лажко А.Э.¹, Тимашев П.С.¹, Баграташвили В.Н.¹, Паренаго О.О.²,
Бардакова К.Н.¹, Шавкута Б.С.¹, Севастьянов В.И.³, Григорьев А.М.³,
Немец Е.А.³

¹*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва*

²*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

³*Федеральный научный центр трансплантологии и искусственных органов
имени академика В.И. Шумакова, Москва*

alexeylzhko@mail.ru

Гидрогели представляют собой гидрофильные трехмерные полимерные сетки, которые способны адсорбировать большое количество воды (до нескольких тысяч массовых процентов в расчете от массы гидрогеля в сухом виде [1]), сохраняя при этом свою химическую структуру [2]. Вне зависимости от природы связи воды и гелируемых полимеров, интерес к использованию гидрогелей в сенсорике биомедицинском материаловедении определяется диффузионными процессами, которые могут быть реализованы в таких системах. Модификация в среде сверхкритического диоксида углерода (ск-СО₂) может рассматриваться также как способ варьирования механических свойств, архитектоники и/или шероховатости поверхности полимерных структур, т.е. свойств определяющих функциональность материалов. Уменьшая поверхностную энергию, можно снизить клеточную адгезию, а, следовательно, увеличить время биодеградации конструкта.

В работе разработана методика подготовки фоточувствительной композиции для лазерного структурирования на основе непредельного производного хитозана – аллилхитозана. Показано, что модификация структурированных гидрогелей в среде сверхкритического диоксида углерода позволяет изменять механические характеристики структуры, при этом сохраняя характерные для необработанной структуры прозрачность и однородность материала. Матрикс

после ск-СО₂ обладает модулем упругости в 2 раза больше и в 2.3 раза меньшей полярностью по сравнению с исходным материалом. Повышение гидрофобности структуры будет приводить к уменьшению клеточной адгезии, а, следовательно, увеличить время биodeградации *in vivo*. Методом АСМ показано, что обработка гидрогелевых структур в среде ск-СО₂ приводит к формированию более шероховатой поверхности, за счет десорбции низкомолекулярной компоненты и воды.

1. Allan S. Hoffman, Hydrogels for biomedical applications, *Advanced Drug Delivery Reviews*, Volume 64, Supplement, December 2012, Pages 18–23
2. M. Ebara et al., *Smart Biomaterials*, NIMS Monographs, DOI: 10.1007/978-4-431-54400-5_2

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ проект № 14-33-00017

FUNCTIONALIZATION OF SYNTHETIC POLYMERIC SCAFFOLDS IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE MEDIUM

Lazhko A.E.¹, Timashev P.S.¹, Bagratashvili V.N.¹, Parenago O.O.²,

Bardakova K.N.¹, Shavkuta B.S.¹, Sevastyanov V.I.³, Grigoriev A.M.³, Nemets E.A.³

¹*Shubnikov Institute of Crystallography of the RAS, Moscow*

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

³*Academician V.I. Shumakov Federal Research Center of Transplantology and Artificial Organs, Moscow*

alexeylazhko@mail.ru

Hydrogels are hydrophilic three-dimensional polymer networks capable of adsorbing large amounts of water (up to several thousand percent of dry hydrogel weight [1]) retaining their chemical structure at the same time [2]. Regardless of the nature of bonding between water and gelled polymers, the interest in using hydrogels in sensorics and biomedical material studies is explained by diffusion processes that can be realized in such systems. Modification in a supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) medium can be also viewed as a way to change mechanical properties, architectonics and/or surface roughness of polymer structures, i.e. the properties that determine material functionality. By decreasing surface energy, it is possible to reduce cell adhesion and, as a result, to lengthen construct biodegradation.

In this work, we have developed a method of preparing photosensitive compositions for laser structuring based on the unsaturated chitosan derivative – allylchitosan. We have shown that by modifying structured hydrogels in a supercritical carbon dioxide medium, we can change mechanical characteristics of the structure preserving the transparency and uniformity that the material had before treatment. The matrix affected by SC-CO₂ has a twice larger elasticity modulus and a 2.3 time lower polarity than the original material. Increasing the hydrophobicity of the structure leads to lower cell adhesion and, as a result, longer biodegradation in vivo. By the AFM method, we have shown that treatment of hydrogel structures in a SC-CO₂ medium makes the surface rougher by desorbing the low-molecular component and water.

1. Allan S. Hoffman, Hydrogels for biomedical applications, *Advanced Drug Delivery Reviews*, Volume 64, Supplement, December 2012, Pages 18–23

2. M. Ebara et al., *Smart Biomaterials*, NIMS Monographs, DOI: 10.1007/978-4-431-54400-5_2

The work was financially supported by the Russian Science Foundation, project No.14-33-00017

**ПЕРЕХОД «КЛУБОК – ГЛОБУЛА».
СТРАТЕГИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА В СТРУЯХ**

Лазарев А.В., Татаренко К.А.

Химический факультет МГУ, Москва

lazer5@yandex.ru

Определение параметров перехода «клубок-глобула» в экспериментах с импульсными струями сопряжено с длительным и трудоемким процессом варьирования большого числа параметров и нахождения такой их комбинации, которая позволяет фиксировать этот переход. Можно существенно упростить эту процедуру, первоначально разработав стратегию эксперимента на основе адекватно описывающей его модели: 1 – выбор оптимальных условий его проведения; 2 - разработку дизайна экспериментальной установки и 3- выбор оптимального пути проведения эксперимента.

В настоящей работе на основе модели расширения импульсной струи ван-дер-ваальсова газа [1] разработана стратегия эксперимента по определению зависимости температуры перехода «клубок-глобула» от концентрации нон-сольвента в струях сверхкритического диоксида углерода. Хотя в силу предположения о модели газа предсказания могут носить только качественный характер, основные черты схемы останутся такими же и в случае более точных уравнений состояния (например, Редлиха-Квонга или ван Лаара), которые будут использоваться в дальнейшем.

На основе термодинамической части модели выбираются оптимальные начальные условия эксперимента (давление и температура), удовлетворяющие основным допущениям модели – постоянству изохорной теплоемкости и условию изэнтропического расширения струи.

Газодинамическая часть модели, представленная автомодельным решением задачи о нестационарном расширении сферически-симметричного облака ван-дер-ваальсова газа, используется для разработки дизайна: определение размеров основных элементов экспериментальной установки (диаметры сопла и мишени для напыления, допустимые интервалы рабочих расстояний «срез

сопла - мишень») и допустимых значений параметров установки (время действия сопла). Наряду с этим газодинамическая часть модели позволяет установить также варьируемые параметры эксперимента (либо начальная мольная доля нон-сольвента при фиксированном положении мишени для напыления, либо положение мишени при фиксированном значении начальной мольной доли) и прогнозировать варианты их качественного изменения.

Часть работы, посвященная методике эксперимента, выполнена при поддержке Российского Научного Фонда в рамках проекта № 14-33-00017. Газодинамическая часть работы выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, проект 16-08-00576-а.

Лазарев А.В., Татаренко К.А. СКФ-ТП. 2016. Т. 11. №1. С.59.

**"COIL – GLOBULE" TRANSITION.
THE STRATEGY OF THE EXPERIMENT IN THE JETS**

Lazarev A.V., Tatarenko K.A.

Moscow State University, Chemistry Department, Moscow

lazer5@yandex.ru

Determination of parameters of the "coil-globule" transition in experiments with pulsed jets a long and laborious process variation a large number of parameters and finding such combinations, which allows to fix the transition. It is possible to significantly simplify this procedure, originally developed strategy of the experiment on the basis of adequately describing model: 1 – the choice of optimal conditions of execution; 2 - the design of the experimental setup and 3 - the optimal way of carrying out experiment.

In the present work, based on the model of impulse jet expansion van der Waals gas [1], a strategy experiment to determine the dependence of the "coil-globule" transition temperature on the concentration of non-solvent in the jets of supercritical carbon dioxide was developed. Although this model prediction can be of a qualitative nature only, the main features of the scheme remain the same, and in the case of more accurate equations of state (e.g. Redlich-Kwong or van Laar), which will be used in the future.

Based on the thermodynamic part of the model selects the optimal initial conditions of experiments (temperature and pressure) that meet the basic assumptions of the model – the constant of the isochoric heat capacity and the condition isentropically expansion of the jet.

The gas-dynamic part of the model, represented by the self-similar solution of the unsteady expansion of a spherically symmetric clouds van der Waals gas, is used to develop the design: the sizing of the main elements of the experimental setup (diameter of the nozzle and the target for deposition, the allowable intervals of working distance the "nozzle - target") and the allowable values of the installation parameters (the duration of nozzles). The gas-dynamic part of the model allows to establish a variable experiment parameters (or initial mole fraction of non-solvent at a

fixed position of a target for deposition or a target location at a fixed value of the initial molar fraction) and forecast options for their qualitative changes.

Part of the work about the experiments method was executed at the support of the Russian Science Foundation under project No. 14-33-00017. The gas-dynamic part of the work was executed at the support of the Russian Foundation for Basic Research, project 16-08-00576.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ АЭРОГЕЛЯ В ФОРМЕ ЧАСТИЦ

Лебедев А.Е., Ловская Д.Д., Меньшутина Н.В.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

artem.evg.lebedev@gmail.com

Организация производства аэрогелей в настоящее время является актуальной и перспективной задачей. В мире только несколько компаний выпускают аэрогели в промышленных масштабах: Aspen, LG Chem, Cabot, BASF. Причем, в основном существующие компании выпускают аэрогели в форме монолитов или композитных материалов на волокнистой подложке для теплоизоляции и не занимаются производством аэрогелей в форме частиц. Решение важных задач оптимизация процесса получения аэрогелей в форме частиц и его масштабирования может быть получено с применением методов математического моделирования.

В рамках исследования предложена математическая модель процесса сверхкритической сушки гелей в форме частиц, которая основана на положениях механики сплошных сред. Модель представляет собой систему уравнений сохранения массы, импульса и энергии. В рамках модели используются уравнение состояния Пенга-Робинсона для расчета плотности, уравнение Дарси для расчета гидравлического сопротивления слоя частиц, уравнения Хи-Ю и Тина-Калуса для расчета бинарного коэффициента молекулярной диффузии. Решение уравнений модели осуществляется с применением методов вычислительной гидродинамики, оно может быть получено с произвольными граничными и начальными условиями, в том числе на произвольной геометрии аппарата. Результатами расчета уравнений модели являются поля скорости, давления, плотности, состава и прочих физико-химических характеристик исследуемой системы. Подтверждена адекватность предложенной модели с использованием экспериментальных данных о кинетике процесса сверхкритической сушки геля в форме сферических частиц.

Математическая модель использована для исследования процесса в аппаратах объемом 5, 30 и 500 литров.

Предложенная модель может быть использована для интенсификации процесса сверхкритической сушки. Ее применение позволит разрабатывать геометрию аппаратов высокого давления с целью минимизации объемов застойных зон, зон рециркуляции и байпасирования. Использование этой модели позволит упростить масштабный переход от лабораторного способа получения к промышленному производству.

MODELING OF SUPERCRITICAL DRYING PROCESS WITHIN THE PRODUCTION OF AEROGEL PARTICLES

Lebedev A.E., Lovskaya D.D., Menshutina N.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, International science and educational center for transfer of pharmaceutical and biotechnologies, Moscow

artem.evg.lebedev@gmail.com

At present time organization of aerogels production is an actual and promising task. There are a small number of companies that produce aerogels on industrial scale. Moreover, aerogel-based materials are produced in form of composites using fibrous substrate for thermal insulation purposes, and there are no production of aerogels in form of particles. Scale up and optimization of processes of aerogel production in the form of particles is an important problem that can be solved using techniques of mathematical modeling.

Within the framework of present research, model of the supercritical drying process of gels in form of particles is proposed. It is based on the provisions of continuum mechanics. The model is a set of conservation equations of mass, momentum, and energy. There are Peng-Robinson equation of state for density calculation, Darcy equation to calculate the flow resistance of the particle bed, He-Yu and Tyn-Calus equations for calculating the binary molecular diffusion coefficient. The solution of the model equations is carried out using the method of computational fluid dynamics (CFD). It can be obtained with arbitrary boundary and initial conditions and within a different virtual geometry of the apparatus. The calculation of the model equations results are the fields of velocity, pressure, density, composition and other physical and chemical characteristics of the investigated system. The adequacy of the proposed model was confirmed using an experimental data of supercritical drying kinetics of the spherical gel particles. The model was used to study the process in apparatuses with a volume of 5, 30 and 500 liters.

The proposed model can be used to intensify the supercritical drying process. Its application will allow to develop the geometry of high-pressure apparatuses in order to minimize the volumes of dead, recirculation and bypass zones. The use of this model will simplify the scale up of aerogel production from the laboratory to industrial scale.

СТ-28

**СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ И ХАРАКТЕРИСТИК РАНОЗАЖИВЛЯЮЩИХ
МАТЕРИАЛОВ БИОМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ,
ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ И
ЛИОФИЛЬНОЙ СУШКИ**

Ловская Д.Д., Пальчикова В.В., Гордиенко М.Г., Меньшутина Н.В.

*Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева,
Международный центр трансфера фармацевтических и биотехнологий,
Москва*

chemcom@muctr.ru

Эффективное, быстрое и безопасное лечение различных повреждений кожи таких как раны и ожоги является одной из основных проблем для медицины. Современный ранозаживляющий материал должен быть нетоксичным и не вызывать местно-раздражающих и аллергических эффектов. Высокопористые материалы на основе природных полимеров имеют ряд преимуществ: биосовместимость, выполнение функции каркаса и питательной среды для клеток, наличие адгезивных свойств к клеточным культурам и стимулирование их пролиферации.

Для получения высокопористых материалов на основе природных полимеров, которые могут быть использованы в качестве ранозаживляющих материалов могут быть использованы различные способы сушки. Наиболее интересными способами является сушка в среде сверхкритического растворителя (сверхкритическая сушка) и лиофильная сушка. В зависимости от выбранного способа получения, будут варьироваться конечные характеристики материала: величина удельной поверхности, плотность, пористость, механическая прочность и др.

Сверхкритическая сушка позволят получать уникальные материалы – аэрогели. Аэрогель является мезопористым материалом, пористость которого достигает 99%. Такое сочетание обуславливает хорошую клеточную адгезию, эффективное снабжение прикрепившихся клеток питательными веществами и

отвод продуктов их жизнедеятельности, что в целом гарантирует быстрый рост и восстановление поврежденных тканей.

Лиофильная сушка позволяет получать криогели. Криогели - макропористые гелевые системы, полученные из растворов полимеров. Сначала происходит образование гелей при температуре 0—20°C, а затем в циклических процессах замораживания — оттаивания (лиофильная сушка) превращаются в криогели с высокой упругостью и прочностью. Методом лиофилизации получают сухие материалы (продукты, ткани, препараты и т.п.), с сохранением их структурной целостности и биологической активности. Лиофилизированные материалы и препараты при увлажнении восстанавливают свои первоначальные свойства.

Благодаря широкопористой морфологии, сообщаемому характеру макропор, а также сравнительно простой методике получения, криогели подходят для решения ряда практических задач в медицине и биотехнологии.

В рамках данной работы исследовались процессы получения высокопористых биополимерных материалов с использованием двух способов сушки. Аналитические исследования полученных образцов включали в себя: вычисление удельной поверхности и среднего размера пор; оценку соотношения количества мезо- и макропор в структуре материала; исследования для оценки сорбционных свойств образцов. На основании полученных данных, было проведено сравнение свойств и характеристик ранозаживляющих материалов, полученных с использованием различных способов сушки.

**COMPARISON OF THE PROPERTIES AND CHARACTERISTICS OF THE
WOUND-HEALING MATERIALS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS
PRODUCED USING SUPERCRITICAL AND FREEZE DRYING**

Lovskaya D.D., Palchikova V.V., Gordienko M.G., Menshutina N.V.

*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, International science
and educational center for transfer of pharmaceutical and biotechnologies, Moscow*

chemcom@muctr.ru

Efficient, quick and safe treatment of various skin injuries such as wounds and burns is one of the main problems for medicine. Modern wound healing material should be non-toxic and do not cause local irritant and allergic effects. Highly porous materials based on natural polymers have several advantages: biocompatibility, function of the carcass for cell culture medium, the presence of adhesive properties to the cell cultures and the stimulation of their proliferation.

For highly porous materials based on natural polymers that can be used as wound healing materials may be used different drying methods. The most interesting processes are drying in supercritical solvent (supercritical drying) and freeze-drying. Depending on the production method will vary the final characteristics of the material: the specific surface area, density, porosity, mechanical strength, etc.

The supercritical drying allow producing the unique materials - aerogels. Aerogel is a mesoporous material with porosity up to 99%. This combination leads to a good cell adhesion, efficient supply of adherent cells with nutrients and the removal of their metabolic products, which generally ensures rapid growth and repair of damaged tissues.

Freeze-drying allow to produce cryogels. Cryogels - macroporous gel systems derived from polymer solutions. First, gels are formed at a temperature 0-20°C, and then during the cyclic freezing - thawing processes (freeze-drying) cryogels are converted to high elasticity and durability. Lyophilization method provides dry materials (products, tissue, drugs, etc.), while maintaining their structural integrity and biological activity. Lyophilized products and materials when wetted recover their original properties.

Due to porous morphology, as well as relatively simple procedure of its preparation, cryogels are suitable for solving a number of practical problems in medicine and biotechnology.

As part of this work were investigated the production processes of highly porous biopolymer materials with the use of two drying methods. Analytical studies of obtained samples included: evaluation of specific surface area and average pore size; evaluation of ratio of meso and macropores in the structure of the material; sorption properties of samples. Based on these data, it was made the comparison between the wound healing properties and characteristics of materials obtained using two drying methods.

СТ-29

**ПРОЕКТИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА
ПОЛУЧЕНИЯ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В СКФ УСЛОВИЯХ И
ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОЙ
РЕАЛИЗАЦИИ**

Мазанов С.В., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань*

serg989@yandex.ru

На основе проведенного экспериментального исследования получения биодизельного топлива путем реакции трансэтерификации рапсового масла в среде этанола в сверхкритических флюидных условиях при ультразвуковом воздействии на реагирующую среду на установке проточного типа проведено математическое описание проточного изотермического реактора получения биодизельного топлива в СКФ условиях. В качестве модели, описывающей гидродинамическую обстановку внутри реактора, выбрана модель реактора идеального вытеснения.

С помощью программы VMGSim осуществлено масштабирование экспериментальной установки до промышленного масштаба производительностью 9000 т/год. Проведены расчеты энергетических и материальных потоков, а также капитальные и эксплуатационные расходы проекта с использованием рапсового масла и масла микроводорослей в качестве исходного сырья (табл.). Причем конкурентоспособность биодизельного топлива с нефтяным дизельным топливом возможна при поддержке государства при использовании минимальных тарифных ставок для промышленных предприятий на электрическую энергию и выращивании микроводорослей по передовым технологиям с высокой урожайностью.

Таблица Затраты на сырье и материалы, а также дополнительные статьи расходов для производства 1л биодизельного топлива из масла микроводорослей по льготным тарифам

№	Затрачиваемое сырье	Характеристика	Количество	Стоимость, руб.
	Этанол	Степень чистоты: 95%	0,9277 л	14
	Масло микроводорослей	Содержание триглицеридов: насыщенных кислот 4,3÷7,4%; мононасыщенных 54,4÷65,0%; полиненасыщенных 27,2÷37,0%.	0.81л	3,41
	Электроэнергия	Для энергосберегающих приводов насосов, мешалки, смесителя и нагрева реактора	20 кВт·ч	13
	Амортизационные отчисления			0,04
	Оплата труда обслуживающего персонала			2,01
Итого				32,46

THE ENGINEERING PROCESS FOR PRODUCING BIODIESEL FUEL IN SCF CONDITIONS AND ECONOMIC EFFICIENCY FOR INDUSTRIAL REALIZATION

Mazanov S.V., Usmanov R.A., Gumerov F.M.

Kazan national research technological university, Kazan

serg989@yandex.ru

Based on the experimental study of biodiesel by transesterification reaction of rapeseed oil in ethanol in supercritical fluid conditions with ultrasonic impact on the reactive environment on the installation flow type the mathematical description of isothermal flow reactor producing biodiesel in SCF conditions. As a model, which describes the hydrodynamic situation inside the reactor, the reactor is chosen model of ideal displacement.

With the help of the program carried out VMGSim scale experimental set-up of industrial-scale capacity 9000 tons / year. Calculations of energy and material flows, and capital and operating costs of the project with the use of rapeseed oil and microalgae oil as a raw material (Table). Moreover, the competitiveness of biodiesel fuel with petroleum diesel fuel is possible with the support of the State in the use of minimum tariffs for industrial enterprises for electricity and the cultivation of microalgae for advanced technology with high productivity.

Table Costs for raw materials and supplies, as well as additional expenditure for the production of 1 liter of biodiesel fuel from microalgae oil at reduced rates

№	Spent raw materials	Characteristic	Amount	Cost, rub.
1	Ethanol	Purity: 95%	0,9277 L	14
2	Microalgae oil	Triglyceride content: saturated acids 4,3-7,4%; monosaturated 54,4- 65,0%; polyunsaturated 27,2-37,0%.	0.81 L	3,41
3	Electric power	For energy-saving drives of pumps, mixers, mixer and reactor heating	20 kWh	13
4	Depreciation deductions			0,04
5	Payment service personnel working			2,01
Total:				32,46

ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЙ-РЕЗОРЦИНОЛ-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ СОВМЕСТНЫМ ГИДРОЛИЗОМ И АНАЛИЗ ИХ СВОЙСТВ

Гордиенко М.Г., Макарова И.С., Цыганков П.Ю., Меньшугина Н.В.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

mariya.gordienko@gmail.com

Кремний-резорцинол-формальдегидные гели получали в одну стадию методом золь-гель перехода. В качестве источника кремния были взяты аминоэтиламинопропилтри-метоксисилан (АЭАПТМС) и тетраэтоксисилан (ТЭОС). Мольные соотношения реагентов приведены в таблице 1.

При получении гелей резорцинол предварительно растворяли в ацетоне, добавляли к полученному раствору ТЭОС и АЭАПТМС и при интенсивном перемешивании капельно вводили формальдегид. Гель схватывался в течение суток, после чего его пятикратно промывали ацетоном для удаления непрореагировавших веществ и сушили в сверхкритическом диоксиде углерода при температуре 40°C и давлении 100 атм.

Для полученных образцов в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева были измерены методом азотной порометрии удельная площадь поверхности $S_{уд}$, общий объем пор $V_{пор}$, средний диаметр пор $\bar{d}_{пор}$. Дополнительно была определена сорбционная емкость материалов по CO_2 (V_{CO_2}) при 0°C. Полученные данные также приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Соотношение реагентов и характеристики полученных материалов

№ обр.	Соотношение реагентов, моль					$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$\bar{d}_{пор}$, мкм	V_{CO_2} , см ³ /г
	Резорцинол	Формальдегид	ТЭОС	АЭАПТМС	Ацетон				
1	0,004	0,347	0,005	0,005	0,14	270	0,83	13	17,3
2		0,173				540	2,71	17	18,6
3		0,347		0,01		321	2,96	33	13,9
4		0,173				364	3,51	36	12,1

Для полученных цилиндрических образцов, диаметр и высота которых составили 1 см, были проведены испытания на сжатие. Значения модуля упругости рассчитывались для участка на кривых 10-20 Н и составили: 1 – 1,77 Н/мм²; 2 – 2,21 Н/мм²; 3 – 1,39 Н/мм²; 4 – 2,52 Н/мм².

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, уникальный идентификационный номер проекта RFMEFI58316X0014.

THE PREPARATION BY JOINT HYDROLYSIS AND INVESTIGATION OF SILICA-FORMALDEHYDE-RESORCINOL AEROGELS

Gordienko M.G., Makarova I.S., Tsygankov P.Yu., Menshutina N.V.

Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

mariya.gordienko@gmail.com

Silica- formaldehyde-resorcinol gels were prepared in one-step by the sol-gel method. An aminoethylaminopropylthremetoxysilane (AEAPTMS) and tetraethoxysilane (TEOS) were used as a source of silica. The table 1 includes the molar ratios of substances.

During the experiment, the resorcinol is dissolved in acetone. The solution is mixed with TEOS and AEAPTMS. The formaldehyde is added to the mixture drop by drop at intensive mixing. The finish mixture is gelling during one day. The gels are washed by acetone five times and supercritical dried (temperature is 40°C, pressure is 100 atm).

The specific surface area S , total pore volume V_{total} and average pore diameter \bar{d}_{pore} were estimate by BET and BJH methods using volumetric apparatus in Center of collective Use of MUCTR. Sorption capacity of CO₂ was investigated at 0°C. All experimental data are presented in table 1.

Table 1 – The compositions and experimental data

№ sam.	The composition, mol					S , m ² /g	V_{total} , cm ³ /g	\bar{d}_{pore} , mkm	V_{CO_2} , cm ³ /g
	Resor-cinol	For-mal-de-hyde	TEOS	AEAPT MS	Acetone				
1	0,004	0,347	0,005	0,005	0,14	270	0,83	13	17,3
2		0,173				540	2,71	17	18,6
3		0,347		0,01		321	2,96	33	13,9
4		0,173				364	3,51	36	12,1

Compression tests were performed on cylindrical samples with 1 cm in diameter and 1 cm in height. Measured at 10-20 N Young's modules were 1,77 N/mm² (1); 2,21 N/mm² (2); 1,39 N/mm² (3); 2,52 N/mm² (4).

The research was supported by the Ministry of Education and Science of Russia Federation (grant identifier number RFMEFI58316X0014).

**НАНЕСЕНИЕ ТОНКИХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ
РАСТВОРОВ В СК-CO₂ НА РАЗЛИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Беспалов А.С.¹, Бузник В.М.^{1,2}, Чащин И.С.³, Дяченко В.И.³, Никитин Л.Н.³

¹*Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов
ГНЦ РФ, Москва*

²*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва*

³*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва*

lnik@ineos.ac.ru

Предложен способ гидрофобизации неорганического пористого материала из волокон диоксида кремния с использованием технологии растворения фторпарафинов в сверхкритическом диоксиде углерода. Технология позволяет наносить тонкие равномерные полимерные покрытия на волокна из диоксида кремния как на поверхности, так и внутри образца, обеспечивая высокие гидрофобные свойства пористого материала, что существенно повышает его эксплуатационные свойства и расширяет возможности практического применения.

Начата разработка методик синтеза новых типов гидрофобизаторов, содержащих фтор в своей химической структуре, для придания гидрофобных и супергидрофобных свойств поверхности различных материалов (ткани, керамика и др.).

Авторы благодарят РФФИ (грант офи-м 16-29-05334) за финансовую поддержку.

APPLYING A THIN FLUORINE-CONTAINING COATINGS FROM SOLUTIONS IN SC-CO₂ ON VARIOUS MATERIALS

Bespalov A.S.¹, Buznik V.M.^{1,2}, Chashchin I.S.³, Dyachenko V.I.³, Nikitin L.N.³

¹*All-Russia Research Institute of Aviation Materials (RF State Scientific Center), Moscow*

²*Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow*

³*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS, Moscow*

lnik@ineos.ac.ru

It was worked out method for water-repellency treatment of inorganic porous material on the base of silica fiber by techniques using fluoroparaffin dissolve in supercritical carbon dioxide. The technology allows to apply uniform thin polymeric coating on the fibers of silicon dioxide on the surface and inside the sample, providing high hydrophobic properties of the porous material, which significantly improves its performance properties and extends the practical application.

The development of methods of synthesis of new types of repellents containing fluorine in its chemical structure, to impart hydrophobic and superhydrophobic surface properties of various materials (fabrics, ceramics, and others.).

The authors thank the RFBR (grant 16-29-05334 ofi-m) for financial support.

**ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ
РЕДИСПЕРГИРУЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОРОШКОВ И МАТЕРИАЛЫ
НА ИХ ОСНОВЕ**

Пестрикова А.А.¹, Николаев А.Ю.¹, Чашин И.С.¹, Тузова С.Ю.², Никитин Л.Н.¹

¹*ИНЭОС РАН, Москва*

²*Фонд информационного обеспечения науки*

pestrikova@ineos.ac.ru

Редиспергируемые полимеры применяются в качестве модифицирующего связующего для минеральных вяжущих, таких как строительный гипс или силикатный цемент, которые составляют основу всех сухих строительных материалов. Небольшое количество такого модификатора (от 1 до 5 масс. %) позволяет значительно улучшить деформационно-прочностные свойства конечного материала, повысить его адгезию к различным подложкам и продлить его срок службы.

В настоящее время редиспергируемые полимерные порошки в основном производят по следующей схеме: эмульсионная полимеризация исходных мономеров в водной среде, с последующим выделением полученного полимера методом высокотемпературной распылительной сушки. Основными недостатками данной схемы являются большое количество технологических стадий и отходов производства. Для устранения описанных недостатков нами предложено использовать в качестве реакционной среды сверхкритический диоксид углерода (СК-СО₂).

В ходе проведенного исследования нами получены тройные сополимеры различного состава, который подбирался исходя из задачи получить амфифильный полимер. Так, в качестве основных мономеров выбраны метиловый и бутиловый эфиры метакриловой кислоты и винилацетат, а качестве сомономеров акриламид, метакриловая кислота, виниллаурат и другие. Для определения оптимальных условий синтеза исследована растворимость мономеров в СК-СО₂. Наилучшие результаты получены при

следующих параметрах процесса: температура 65°C и давление 400-440 атм.

Пример реакции представлен на рисунке 1.

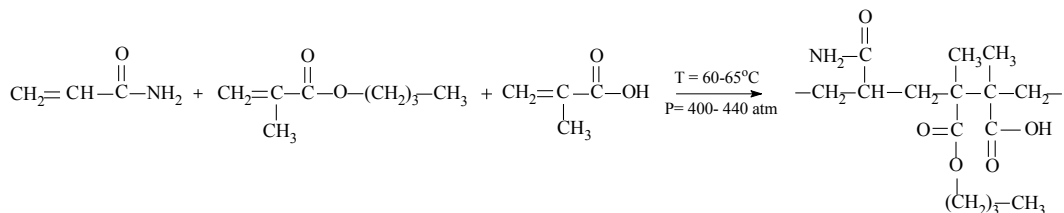


Рис. 1 Схема сополимеризации бутилметакрилата, метакриловой кислоты и акриламида

На основе сополимера представленного на рисунке 1 получено покрытие и исследованы его деформационно-прочные свойства: адгезия, прочность на удар и растяжение, стойкость в различных средах. Эти свойства сопоставимы со свойствами покрытия, полученного на основе идентичного сополимера, синтезированного в водной среде.

Также, на основе синтезированного в СК-CO₂ сополимера с составом, представленном на рисунке 1, разработан состав редиспергируемой в воде краски. Покрытие, полученное на её основе, обладает высокими эксплуатационными характеристиками, которые сравнимы с краской на основе латекса промышленной марки.

Коллектив авторов благодарит за финансовую поддержку Российский фонд фундаментальных исследований (грант №16-29-05334).

ENVIRONMENTALLY FRIENDLY TECHNOLOGY FOR PRODUCING REDISPERSIBLE POLYMER POWDERS AND MATERIALS BASED ON THEM

Pestrikova A.A.¹, Nikolaev A.Yu.¹, Chaschin I.S.¹, Tuzova S.Yu.², Nikitin L.N.¹

¹*INEOS RAS, Moscow*

²*Foundation for Information Support of Science*

pestrikova@ineos.ac.ru

Redispersible polymers are used as modifying agents for mineral binders such as constructional gypsum or silicate cement being basis of all dry construction materials. A small amount of such modifier (from 1 to 5 wt. %) allows to significantly improve final material` deformation-strength properties, increase its adhesion to various substrates and prolong its service life.

Now redispersible polymer powders are mostly produced via following scheme: emulsion polymerization of the starting monomers in aqueous medium with following segregation of obtained polymer by high-temperature spray drying. Main disadvantages of this process are large number of technological stages and amount of production wastes. To eliminate aforementioned shortcomings we proposed to utilize supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) as reaction medium.

In this work, we obtained triple copolymers of various compositions resulted in obtaining of amphiphilic polymer. Thus, methyl and butyl esters of methacrylic acid and vinyl acetate were used as main monomers, and acrylamide, methacrylic acid, vinyl laurate and others were used as comonomers. To determine optimum synthesis conditions, monomers solubility in SC-CO₂ was studied. Best results were obtained with following process parameters: temperature 65 °C and pressure 400-440 atm. Typical reaction scheme is shown on Figure 1.

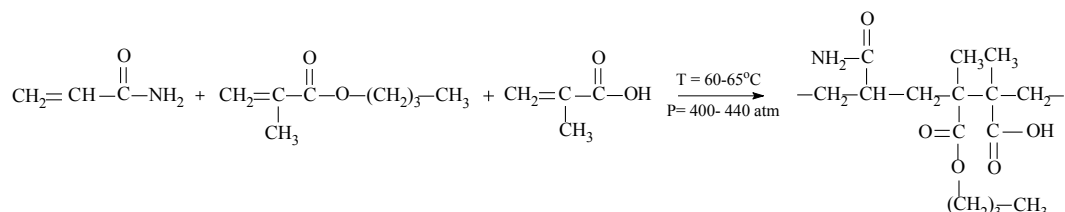


Fig. 1. Copolymerization scheme of butyl methacrylate, methacrylic acid and acrylamide

Then we obtained coating based on copolymer shown in Fig. 1, and its deformation-resistant properties were studied: adhesion, impact and tensile strength, resistance in various media. These properties are comparable with properties of the coating obtained from identical copolymer synthesized in aqueous medium.

Water redispersible paint was developed based on synthesized in SC-CO₂ copolymer with composition shown on Fig.1. Obtained coating possessed high performance characteristics comparable with paint based on industrial grade latex.

Authors thank Russian Foundation for Basic Research (project №16-29-05334) for financial support.

**СЕЛЕКТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ
ЭФИРОНОСНЫХ РАСТЕНИЙ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ
ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ С ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ СОРБЦИЕЙ**

Прокопчук Д.И.¹, Устинович К.Б.², Воробей А.М.^{2,3}, Покровский О.И.²,
Покрышкин С.А.⁴, Косяков Д.С.⁴, Багателяя С.А.⁵, Паренаго О.О.^{2,3},
Лунин В.В.^{2,3}

¹*Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта,
Калининград*

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

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

⁴*Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика»
Северного (Арктического) Федерального Университета, Архангельск*

⁵*Сухумский физико-технический институт, Сухуми, респ. Абхазия*

prokopchuk@supercritical.ru, oleg.pokrovskiy@supercritical.ru

Некоторое время назад нами был предложен новый способ селективного выделения веществ из сложных смесей, основанный на онлайн-совмещении сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) и избирательной сорбции из сверхкритического раствора (СФЭИС). Суть метода: в стандартный тракт проточной СФЭ после автоматического регулятора давления встраивается дополнительный сосуд высокого давления, который заполняется сорбентом. Сорбционный сосуд оснащается нагревателем и отдельным регулятором давления для обеспечения независимого управления параметрами состояния флюида на узле сорбции. В ходе экстракции флюид, пройдя экстракционный сосуд и насытившись экстрактивными веществами, попадает в сорбционный сосуд, в котором часть компонентов экстракта удерживается сорбентом. Избирательность сорбции достигается за счёт выбора сорбента и тонкой настройки параметров флюида. По выходу из сорбционного сосуда очищенный экстракт улавливается циклонным сепаратором. При необходимости количественного сбора адсорбата десорбция может осуществляться жидкостью после выгрузки отработанного сорбента из системы либо, при реализации

параллельной двухсосудной схемы сорбции, сверхкритическим флюидом непосредственно из сорбционного сосуда. Метод СФЭИС позволяет проводить извлечение классов веществ из твёрдого сырья с более высокой селективностью, нежели метод СФЭ.

Одна из задач, для решений которых, на наш взгляд, целесообразно применение метода СФЭИС – выделение летучих ароматических компонентов из эфирномасличного сырья. СФЭ без сорбции не позволяет избирательно извлекать ароматические компоненты. Даже при значениях давления ниже 100 бар экстракты эфирномасличных культур содержат значительное количество парафинов и восков, присутствие которых в ароматических маслах нежелательно. Стандартные способы удаления нелетучих компонентов из экстрактов эфирномасличных культур – сепарация при ступенчатом сбросе давления, винтеризация раствора экстракта – характеризуются высокими энергозатратами, поскольку они требуют использования низких температур. При наличии дешёвого доступного сорбента СФЭИС может быть технологически привлекательной альтернативой для решения данной задачи, поскольку позволяет уменьшить число стадий процесса. Целью настоящей работы было нахождение условий – типов сорбентов и параметров состояния флюида на стадиях экстракции и сорбции – которые обеспечивали бы селективную сорбцию нелетучих компонентов CO_2 -экстрактов эфирномасличных растений и одновременно высокую степень извлечения летучих ароматических компонентов.

В качестве модельных объектов использовались цветки и стебли лаванды (Крым), цветки и стебли герани (Абхазия), а также листья лавра (Абхазия). Испытывались полярные и неполярные силикагелевые сорбенты, угли, сверхсшитый полистирол. Давление сорбции варьировалось в интервале от 100 до 300 бар, температура – в интервале от 30 до 80°C. Скрининг сорбентов показал, что оптимальную селективность сорбции нелетучих компонентов обеспечивают силикагели с привитыми к ним длинными алкильными группами. Угольные сорбенты и сверхсшитый полистирол показывают избыточное удерживание летучих компонентов, не обеспечивая избирательной

сорбции нелетучих. Полярные силикагелевые сорбенты уступают неполярным по селективности и сорбционной ёмкости по отношению к парафинам. Давление флюида на стадии сорбции оказывается ключевым фактором управления селективностью при использовании неполярных силикагелевых сорбентов. При давлении 100 бар удаётся осуществить практически 100%-ное селективное удерживания парафинов на сорбенте с элюированием большей части терпеноидов. С ростом давления парафины начинают частично элюироваться с сорбента и попадать в экстракт. При давлении 300 бар удерживание компонентов экстракта практически не происходит, весь экстракт элюируется с сорбента. Влияние температуры на селективность сорбции более сложно, чем влияние давления, и на данный момент плохо изучено.

На рис. 1 приведены хроматограммы экстракта и адсорбата лаванды при использовании сорбента Диасорб С16-Т при 100 барах и 40°C на стадии сорбции, иллюстрирующие избирательность удерживания парафинов сорбентом и успешное получение очищенного экстракта, содержащего только целевые ароматические компоненты.

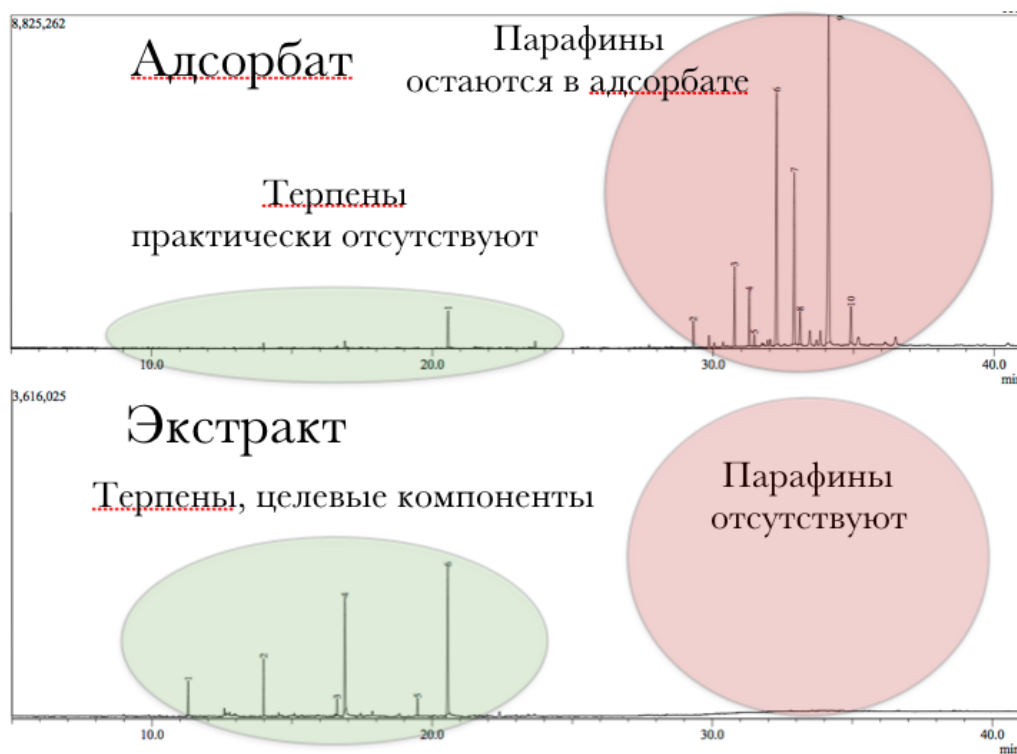


Рис. 1. Хроматограммы экстракта и адсорбата лаванды

Благодарности

Работа с лавандой выполнена при финансовой поддержке Отделения химии российской академии наук, проект № Ш.5.12, работа с лавром и геранью – при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант № 17-53-40020.

**ISOLATION OF VOLATILES FROM AROMATIC PLANTS BY
SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION WITH
SELECTIVE ADSORPTION**

Prokopchuk D.I.¹, Ustinovich K.B.², Vorobei A.M.^{2,3}, Pokrovskiy O.I.²,
Pokryshkin S.A.⁴, Kosyakov D.S.⁴, Bagateliya S.A.⁵, Parenago O.O.^{2,3}, Lunin V.V.^{2,3}

¹*Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad*

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

³*Lomonosov Moscow State University, Chemical Department, Moscow*

⁴*Northern (Arctic) Federal University, Core Facility Center "Arktika", Arkhangelsk*

⁵*Sukhumi Physicotechnical Institute, Sukhumi, Abkhazia*

prokopchuk@supercritical.ru, oleg.pokrovskiy@supercritical.ru

Earlier we proposed a new method for selective isolation of substances from complex mixtures, based on the online combination of **S**upercritical **F**luid **E**xtraction (SFE) and **S**elective **A**dsorption from a supercritical solution (SFESA). The essence of the method is as follows: an additional high-pressure vessel filled with sorbent is added into a standard SFE tract after the automatic back pressure regulator. The sorption vessel is equipped with its own heater and pressure regulator to provide independent control of the supercritical fluid (SCF) parameters on the sorption unit. During extraction fluid saturated with extractive substances enters the sorption vessel where part of the extract's components is retained by the sorbent. Selectivity of adsorption is achieved by proper sorbent choice and fine-tuning of fluid parameters. Purified extract is collected after adsorption vessel with a cyclone gas-liquid separator. If adsorbate collection is necessary, desorption can be carried out either offline by a proper liquid solvent or online by a SCF using two sorption vessels in parallel in a pseudo-continuous regime. The SFESA method makes it possible to isolate chemical compounds from solid raw materials with a higher selectivity than SFE method. One of the tasks for which, in our opinion, SFESA method is worth applying is isolation of volatile components from aroma plants. SFE without sorption does not allow selective extraction of volatiles alone. Even at pressures below 100 bar extracts of aroma plants contain non-negligible amounts of paraffins and waxes, which are

undesirable in aromatic oils. Standard methods for removing non-volatile components from fines herbs extracts: separation at a stepwise pressure decrease, winterization of extract solution – require using low temperature which makes them energy-costly. If a cheap and abundant sorbent is available SFESA might become both an energetically and technologically attractive alternative for this task since it allows reducing the number of process steps. The main goal of this research is to find conditions (types of sorbents and fluid parameters at extraction and sorption domains) that would ensure selective sorption of nonvolatile components of CO₂-extracts of aroma plants and simultaneously high extraction yield of volatiles.

Flowers and stems of lavender (Crimea), flowers and stems of geranium (Abkhazia) and leaves of the laurel (Abkhazia) were used as raw materials. Silica gels with various functional groups, coals and hypercrosslinked polystyrene were tested as adsorbents. Sorption pressure was varied from 100 to 300 bar, temperature - from 30 to 80°C. Analysis of extracts and adsorbates chemical composition was performed by gas chromatography with mass-spectrometric detection. Sorbent screening showed that optimal selectivity for nonvolatiles was provided by silica sorbents with long alkyl functional groups. Coals and hypercrosslinked polystyrene showed excessive retention of volatile components and did not provide selective sorption of nonvolatiles. Polar silica gel sorbents were inferior to non-polar sorbents by selectivity and sorption capacity for paraffins. Fluid pressure at the sorption stage was found to be a key factor of selectivity management in case of non-polar silica sorbents. At 100 bar, practically all paraffins are retained by the sorbent while the majority of terpenes are eluted from it and get into the extract. Pressure increase leads to partial elution of paraffins from the sorbent and their appearance in the extract. At 300 bar retention of extract components wasn't occurring and the entire extract eluted from the sorbent. Influence of temperature on sorption selectivity is complicated and is presently not entirely understood.

Chromatograms of lavender extract and adsorbate after SFESA at optimized conditions are given in Fig.1. They illustrate the selectivity of paraffin adsorption and successful collection of purified extract containing only targeted aroma compounds.

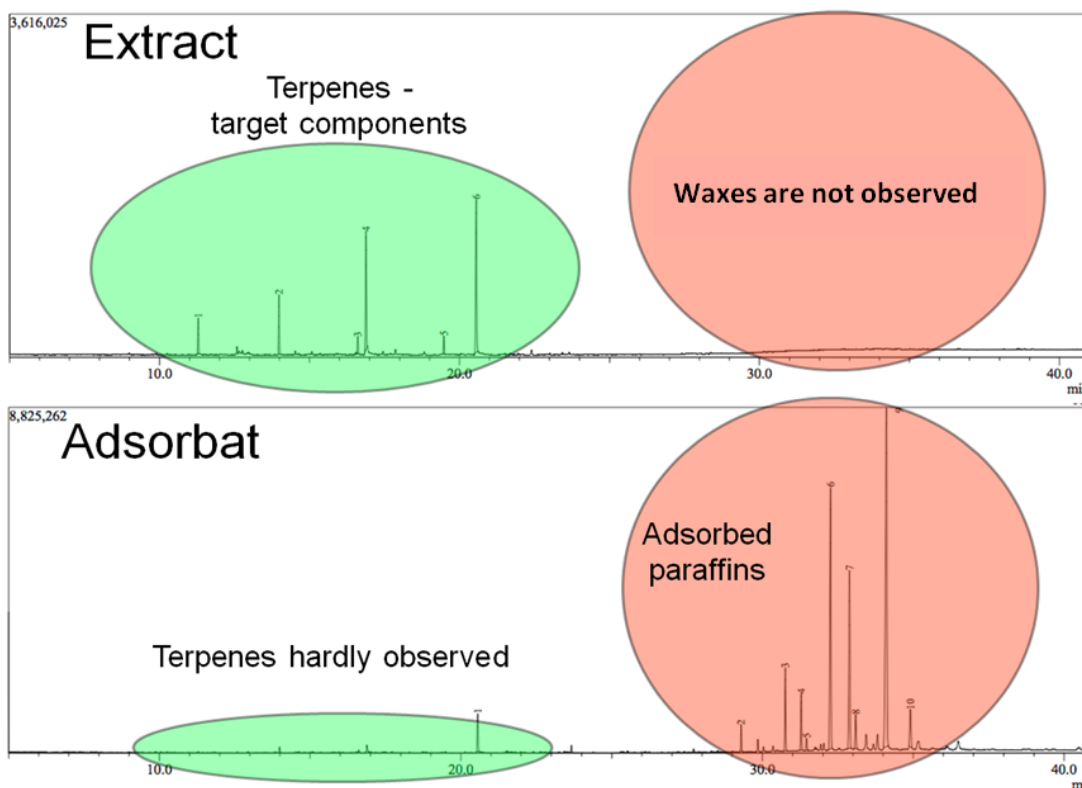


Fig.1 Chromatograms of lavender extract and adsorbate. Sorbent – Diasorb C16-T. Sorption pressure – 100 bar, sorption temperature - 40°C.

Acknowledgments

Work with lavender was financially supported by Russian Academy of Sciences, project No. III.5.12, with laurel and geranium – by Russian Foundation for Basic Research, grant No. 17-53-40020.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГАЗОВОГО И
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ CO₂ В СИНТЕЗЕ
АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИКАРБОНАТОВ**

Саид-Галиев Э.Е.¹, Бузин М.И.¹, Хохлов А.Р.¹, Нысенко З.Н.², Сахаров А.М.²

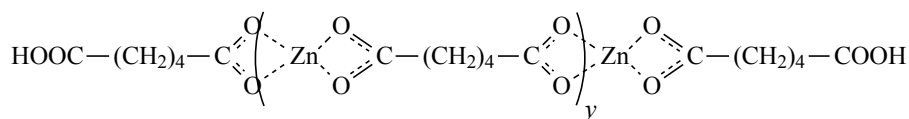
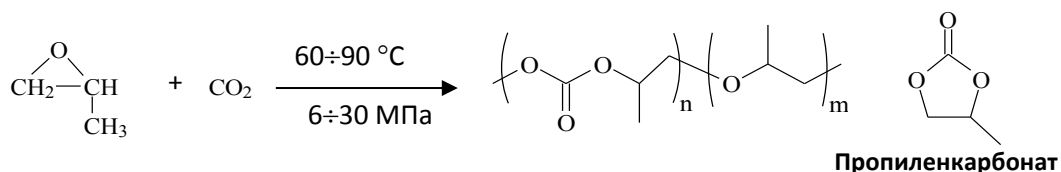
¹ИИЭОС РАН, Москва


²ИОХ РАН, Москва

ernest@ineos.ac.ru

Алифатические поликарбонаты (АПК) – известные полимеры, экологически чистые, биосовместимые и биорезорбируемые. Их вероятное назначение – связующее для керамики, адгезивы для бумаги, медицина и пищевая промышленность. Эти полимеры получают анионно-координационной сополимеризацией окисей алкиленов (пропиленоксид, циклогексеноксид и др.) и CO₂ на гетерогенных и гомогенных катализаторах.

Схема реакции синтеза:



Инертная молекула CO₂ активируется, образуя координационный комплекс с атомом металла (М) катализатора . Молекула CO₂ оттесняется затем молекулой ПО, более основным соединением. Полимеризация является осадительной. Полимер образуется в виде петли поочередным внедрением мономеров по связи М–О (О-карбоксилатный атом катализатора). Было установлено, что выход полимера является экстремальной функцией мольного отношения (МО) реагентов СО: ПО, при этом максимум приходится на МО = 1. Далее выход уменьшается и обращается в ноль при МО = 5.5 - 6.0. Так как CO₂ выступает в качестве сомономера, интересно было выяснить какое влияние на

кинетику реакции и свойства полимера может оказать фазовое состояние CO_2 .
Доклад посвящен обсуждению влияния фазового состояния CO_2 в синтезе АПК.

INVESTIGATION OF CO₂ GASEOUS AND SUPERCRITICAL STATES EFFICIENCY IN SYNTHESIS OF ALIPHATIC POLYCARBONATES

Said-Galiev E.E.¹, Buzin M.I.¹, Khokhlov A.R.¹, Nysenko Z.N.², Sakharov A.M.²

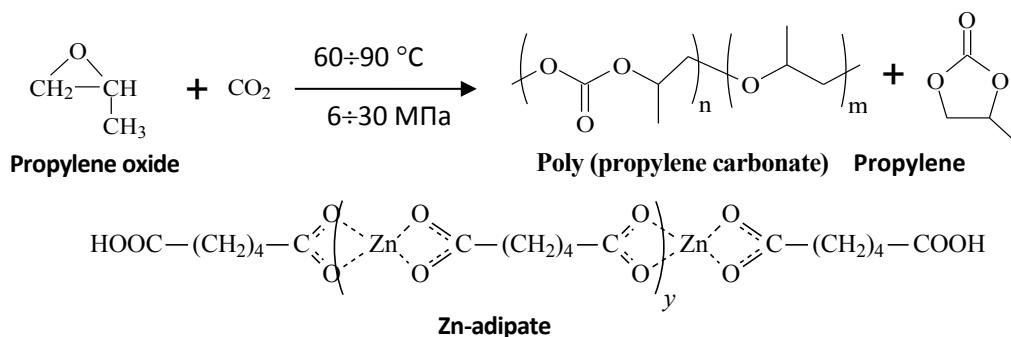
¹INEOS RAS, Moscow


²IOC RAS, Moscow

ernest@ineos.ac.ru

Aliphatic polycarbonates (APCs) are the known polymers, ecologically pure, biocompatible and biodegradable. Their probable functions are binders for ceramics, adhesives for a paper, in medicine and in food industry. These polymers are synthesized by anionic-coordination copolymerization of alkylen oxides (Propylene oxide, Cyclohexene oxide and others) and CO₂ using heterogeneous and homogeneous catalysts.

Scheme of the reaction:



Inert CO₂ molecule is activated generating the coordinated complex with a catalyst metal (M) atom . CO₂ molecule is sidelined next with PO molecule as more strong base.

The polymerization has precipitating character. The polymer is formed as a card with an alternate implementation of monomers in the bond M–O (O is the carboxylate atom of the catalyst). It was established that the polymer yield is extreme function of CO₂: PO mole relation (MR) and the maximum corresponds to MR=1. Then the yield decreases and transforms to 0 at MR = 5.5 – 6.0. Because CO₂ acts as a monomer it was interesting to clear what influence on the reaction kinetics and the polymer

properties may exert CO₂ phase state. The report is devoted to a discussion of CO₂ phase state influence on APCs synthesis.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ ХИРАЛЬНЫХ
ЦИМАНТРЕНОВ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

Серебренникова П.О.¹, Утепова И.А.¹, Мусихина А.А.¹, Стрельцова М.С.¹,
Садретдинова Л.Ш.², Чупахин О.Н.^{1,2}

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург

²Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
Екатеринбург

i.a.utepova@urfu.ru

Планарно хиральные металлоцены представляют интерес с точки зрения их использования в качестве эффективных лигандов-комплексообразователей для реакций асимметрического синтеза. Для определения оптической чистоты хиральных металлоценов используют метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на хиральных сорбентах. Недостатками ВЭЖХ метода являются относительно большая продолжительность анализа и, как следствие, возможная неустойчивость анализируемых веществ. Альтернативой данному подходу является метод сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ). За счет уникальных свойств подвижной фазы (флюидов) этот метод позволяет разделять вещества с высокой эффективностью за более короткое время и при малом расходе растворителей, за счет этого минимизируется возможность разрушения анализируемых соединений.

В данной работе продемонстрировано сравнение способов определения оптической чистоты производных цимантрена с помощью ВЭЖХ и СФХ методов. В качестве объектов были выбраны: (*S*)-цимантренил-*n*-толилсульфоксид **1** и (*S*_{Mn},*S*)-[2-(хинолин-2-ил)-цимантрен-1-ил]-*n*-толилсульфоксид **2**. Хроматографическое разделение осуществлялось с использованием СФХ-системы Acquity UPC² (Waters, США). Для разделения использовались колонки Chiralcel OD-H и Lux Amylose-2. В качестве подвижной фазы – углекислый газ в смеси с метанолом. ВЭЖХ анализ

проводился на приборе Merck (Hitachi, Япония), колонке ChiralCel OD-H, элюент – система гексан/*i*PrOH/MeOH = 10/0.8/0.2.

На рисунках 1 и 2 представлены хроматограммы (*S*)-цимантренил-*n*-толилсульфоксида, полученные ВЭЖХ и СФХ методами соответственно.

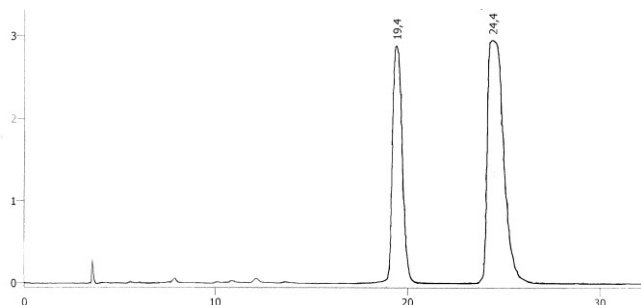


Рис. 1. Хроматограмма (*S*)-цимантренил-*n*-толилсульфоксида **1** на колонке ChiralCel OD-H (ВЭЖХ). Скорость потока 0.8 мл/мин, объем ввода пробы – 0.02 мл, 220 нм, подвижная фаза гексан/*i*PrOH/MeOH = 10/0.8/0.2, *er* = 64:36.

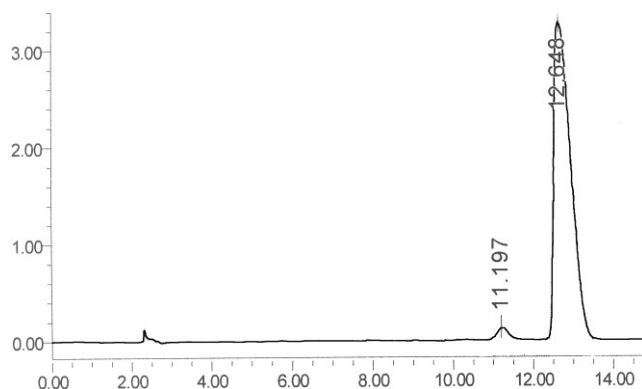


Рис. 2. Хроматограмма (*S*)-цимантренил-*n*-толилсульфоксида **1** на колонке ChiralCel OD-H (СФХ). Скорость потока 0.8 мл/мин, объем ввода пробы – 0.05 мл, 220 нм, подвижная фаза CO₂/MeOH = 90/10, *er* = 98:2.

Из полученных результатов видно, что в условиях СФХ анализа соотношение энантиомеров для (*S*)-цимантренил-*n*-толилсульфоксида **1** составило *er* = 98:2, когда при проведении ВЭЖХ анализа – *er* = 64:36. В случае (*S*_{Mn},*S*)-[2-(хинолин-2-ил)-цимантрен-1-ил]-*n*-толилсульфоксида **2** наблюдалась аналогичная картина, результаты были получены следующие: ВЭЖХ – *er* = 58:42, СФХ – *er* = 84:16. Необходимо отметить, что были определены углы вращения (*S*)-цимантренил-*n*-толилсульфоксида **1** и (*S*_{Mn},*S*)-[2-(хинолин-2-ил)-цимантрен-1-ил]-*n*-толилсульфоксида **2**, которые составили +2° и -12° соответственно. Данные ВЭЖХ анализа соединений, указывают на способность

к рацемизации производных цимантрена в этих условиях на колонке ChiralCel OD-H.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00554 мол_a).

**DETERMINATION OF THE OPTICAL PURITY OF PLANAR CHIRAL
CYMANTRENE BY SUPERCRITICAL FLUID CHROMATOGRAPHY**

Serebrennikova P.O.¹, Utepova I.A.¹, Musikhina A.A.¹, Streltsova M.S.¹,
Sadretdinova L.S.², Chupakhin O.N.^{1,2}

¹*Ural Federal University, Ekaterinburg*

²*Institute of Organic Synthesis, the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Ekaterinburg*

i.a.utepova@urfu.ru

Planar chiral metallocenes are used as effective ligands for the asymmetric synthesis reactions. High-performance liquid chromatography (HPLC) on chiral sorbents is used for determination of the optical purity of chiral metallocenes. The disadvantages of the HPLC are the relatively long duration of the analysis and possible, the possible destruction of unstable analytes. The supercritical fluid chromatography (SFC) is the alternative approach. The unique properties of the mobile phase (fluids) allow the separation of substances with high efficiency in a shorter time and with a small consumption of solvents, thereby minimizing the possibility of destruction of the analyzed compounds.

In this report, two methods for determining the optical purity of cymantrene derivatives - HPLC and SFC were demonstrated. We chose (*S*)-cymantrenyl-*p*-tolylsulfoxide **1** and (*S*_{Mn},*S*)-[2-(quinolin-2-yl)-cymantren-1-yl]-*p*-tolylsulfoxide **2** as the objects for analysis. The SFC system Acquity UPC² (Waters, USA) and Chiralcel OD-H and Lux Amylose-2 columns were used for chromatographic separation. Mixture of carbon dioxide with methanol was used as a mobile phase. HPLC analysis was performed on Merck (Hitachi, Japan), ChiralCel OD-H column, hexane/*i*PrOH/MeOH = 10/0.8/0.2.

Chromatograms of (*S*)-cymantrenyl-*p*-tolylsulfoxide **1** obtained by HPLC and SFC methods are showed on the figures 1 and 2, respectively.

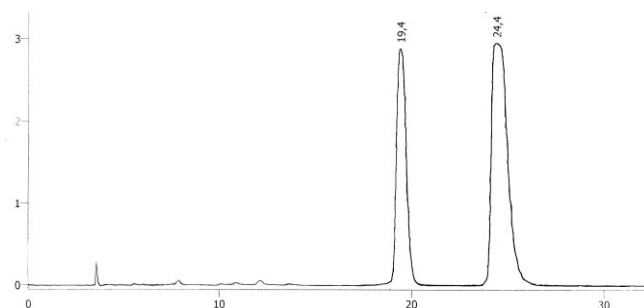


Fig. 1. Chromatogram of (*S*)-cymantrenyl-*p*-tolylsulfoxide **1** on ChiralCel OD-H column. Flow rate 0.8 ml/min, injection volume - 0.02 ml, 220 nm, mobile phase hexane/*i*PrOH/MeOH = 10/0.8/0.2, *er* = 64:36.

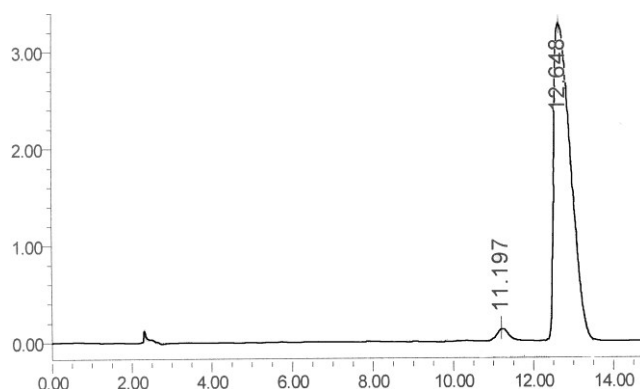


Fig. 2. Chromatogram of (*S*)-cymantrenyl-*p*-tolylsulfoxide **1** on ChiralCel OD-H column. Flow rate 0.8 ml/min, injection volume - 0.05 ml, 220 nm, mobile phase CO₂/MeOH = 90/10, *er* = 98: 2.

Thus, it has been shown that under the conditions of SFC analysis, the ratio of the enantiomers for (*S*)-cymantrenyl-*p*-tolylsulfoxide **1** was *er* = 98: 2, while the ration when HPLC analysis was *er* = 64:36. In the case of (*S*_{Mn},*S*)-[2-(quinolin-2-yl)-cymantrene-1-yl]-*p*-tolylsulfoxide **2**, a similar pattern was observed, the following results were obtained: HPLC - *er* = 58:42, SFC - *er* = 84:16. It should be noted that the rotation angles of (*S*)-cymantrenyl-*p*-tolylsulfoxide **1** and (*S*_{Mn},*S*)-[2-(quinolin-2-yl)-cymantren-1-yl]-*p*-tolylsulfoxide **2**, +2° and -12° were, respectively. Probably the cymantrene derivatives are racemized under HPLC analysis conditions on ChiralCel OD-H column.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Project No. 16-33-00554).

**МИКРОКАПСУЛИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ TiO₂ ПРИ
ИМПУЛЬСНОМ РАСШИРЕНИИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО РАСТВОРА
В ВАКУУМ**

Татаренко П.А., Лазарев А.В., Черняк С.А., Татаренко К.А.

Химический факультет МГУ, Москва

paveltatarenko@mail.ru

Импульсные струи являются удобным экспериментальным инструментом изучения коллапса молекулы полимера в переходе «клубок-глобула», поскольку при этом реализуются практически идеальные условия одиночных, не взаимодействующих друг с другом полимерных молекул (высокое разрежение в процессе расширения струи). Конечной целью определения параметров перехода «клубок-глобула» является нахождение зависимости температуры перехода T_θ (температура Флори) от концентрации нон-сольвента. Для этого экспериментально определяется расстояние от среза сопла до точки, в окрестности которой происходит переход. Затем на основе модели расширения струи рассчитываются температура и концентрация нон-сольвента в этой точке.

Для экспериментального определения положения точки перехода был использован следующий подход: при фиксированных начальной температуре и концентрации нон-сольвента меняется расстояние \bar{l} от среза сопла до мишени вплоть до визуального определения на ней момента перехода. Напыление производилось в вакууме. В экспериментах использовался как оригинальный авторский [1] состав смеси (диоксид углерода (70.4% вес.), этанол (27.1% вес.), полиэтиленгликоль (PEG 8000) (2.2% вес.) и диоксид титана (0.3% вес.)), так и составы с другим содержанием этанола. Эксперименты проводились при следующих начальных условиях в реакторе: $\bar{p}_0 = 80$ атм, $\bar{t}_0 = 50, 70, 90, 100$ и 150 °С и концентрации этанола 27.1, 40.65 и 54.2%. После напыления выполнялся визуальный (электронно-микроскопический) анализ напыленного субстрата.

На рис.1 приведены зависимости положений точек перехода от начальной температуры для разных концентраций нон-солвента в реакторе.

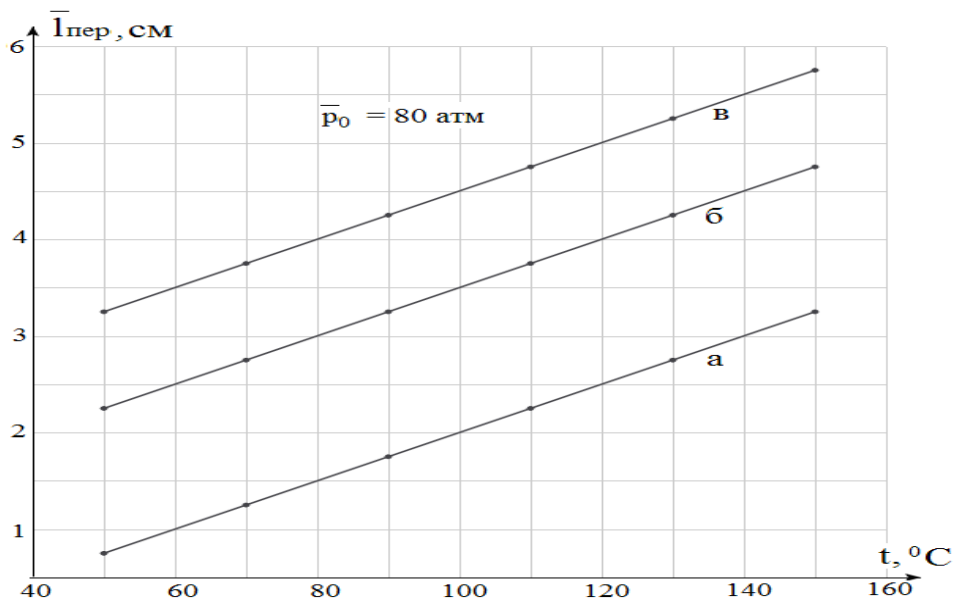


Рис. 1. Зависимость положения точки перехода «клубок-глобула» от начальной температуры для разных концентраций нон-солвента в реакторе: а – 27.1 % вес., б – 40.7 % вес., в - 54.2 % вес. при напылении в вакууме.

Показано, что повышение начальных концентрации нон-солвента и температуры в реакторе сдвигают положение перехода «клубок-глобула» в более дальнюю область от среза сопла.

1. *Matsuyama K., Mishima K., Hayashi K.-I., Ishikawa H., Matsuyama H., Harada T.* J. Appl. Polymer Sci. 2003. V. 89. P.742.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, проект 16-08-00576-а.

MICROCAPSULATION OF TiO₂ NANOPARTICLES IN PULSED EXPANSION OF SUPERCRITICAL SOLUTION IN VACUUM

Tatarenko P.A., Lazarev A.V., Chernyak S.A., Tatarenko K.A.

Moscow State University, Chemistry Department, Moscow

paveltatarenko@mail.ru

Basis of microencapsulation - the collapse of the polymer molecule in the transition "coil-globule" - is a convenient object of study by means of pulsed gasdynamics jets, as in this experiment can be implemented almost ideal conditions singles that do not interact with each other polymer molecules (high rarefaction in the process of jet expansion). The ultimate goal of determining the parameters of the transition "coil-globule" is finding the dependence of the transition temperature (the Flory temperature) from the concentration of non-solvent. The distance from the nozzle exit to the point around which the transition occurs is determined experimentally. Then the temperature and concentration of non-solvent in this point is calculated based on the extensions jet model.

To determine the position of the transition points in experiments with pulse jets were used the following approach: for fixed initial temperature and concentration of non-solvent in a nozzle has varied distance from the nozzle to the target until the visual (electron microscopy) of the definition of the moment of transition. Deposition was carried out in a vacuum. Supercritical solution is composed (in weight %) of carbon dioxide (70.4 wt%), ethanol (27.1 wt%), polyethylene glycol PEG 8000 (2.2 wt%) and titanium dioxide nanoparticles (0.3 wt%) (the original author's composition of the mixture [1]. Experiments were performed under the following initial conditions in the reactor: $\bar{p}_0 = 80 \text{ atm}$, $\bar{t}_0 = 50, 70, 90, 100, 150 \text{ }^\circ\text{C}$ and the concentration of ethanol 27.1, 40.65 and 54.2 wt%. The microcapsules were precipitated from jet to the copper target have been studied by the scanning electron microscope JEOLJSM-6490LV with 10 nm resolution.

Dependences of the transition points from initial temperature for different concentrations of non-solvent in the reactor is shown in Fig.1 .

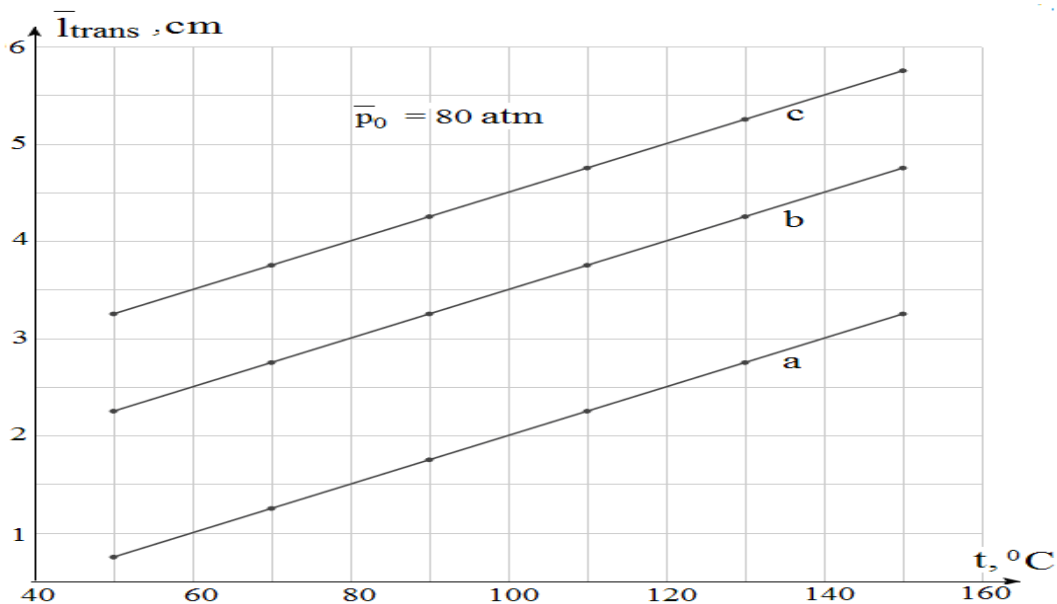


Fig. 1. The dependence of "coil-globule" transition points from initial temperature for different concentrations of non-solvent in the reactor: a - 27.1 wt%, b - 40.7 wt%, c - 54.2 wt%.

It is shown that the "coil-globule" transition position shifts in the more distant region from the nozzle with increasing initial concentration of non-solvent and the temperature in the reactor.

1. Matsuyama, K., Mishima K., Hayashi K.-I., H. Ishikawa, H. Matsuyama, T. Harada
 J. Appl. Polymer Sci. 2003. V. 89. P. 742.

The work was executed at support of the Russian Foundation for Basic Research, project 16-08-00576.

**ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК И ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ: СТРУКТУРНЫЕ
ОСОБЕННОСТИ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА.**

Толмачева (Ляпунова) Е.А.¹, Старостин А.Г.²

¹*Институт естественных наук и математики УрФУ, Екатеринбург*

²*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Пермь*

lyapunova@icmm.ru

Высочайшие и зачастую не имеющие аналогов свойства наноуглеродов, такие как огромная площадь поверхности, химическая инертность и термическая стабильность, высокая электропроводность, восприимчивость к электромагнитному излучению и др., послужили причиной интереса к ним со стороны исследователей. Потенциальные сферы использования наноуглеродов разнообразны: транзисторы, терагерцовая оптика, прозрачные проводящие пленки, суперконденсаторы и др. Однако сферы использования наноуглеродов могут быть расширены в случае их гибридизации активными материалами. Это может быть сделано двумя способами: диспергированием наноуглеродов в матрице второго материала или посредством создания покрытий из второго материала на наноуглеродах. Во втором случае, поскольку объемная доля второй фазы сопоставима с объемом наноуглеродов, материал обладает огромным переходным слоем, обеспечивающим эффективный перенос заряда и энергии. Такие материалы получили название гибридных [1] и интенсивно развиваются для приложений в области электрокатализа, фотовольтаики, газовых сенсоров, детекторов водяных паров и др. Наиболее часто такие композиты изготавливают золь-гель методом, гидротермальной обработкой, а также послойным атомным осаждением. Ключевым моментом в формировании функциональных свойств таких композитов является сохранение их объемной структуры с развитой удельной поверхностью. Это возможно при использовании закритической сушки. При этом структура материала сохраняет свой первоначальный объем, примеси и загрязнения удаляются вместе с газом

и подавляется дальнейший рост керамических кристаллитов. Данный метод успешно применялся для получения аэрогелей из оксида кремния, ванадия и др. [2], в последние 10-15 лет сообщается о создании аэрогелей из углеродных нанотрубок и графена [3], а также композитов на основе углеродных нанотрубок или графена и неорганической фазы [4].

Создание гибридных материалов на основе наноуглеродов и неорганической фазы (металлические или керамические наночастицы и нанослои) с применением закритических флюидов для сушки плотных гелей представляется наиболее перспективным для приложений в области фото- и электрокатализа, газовых сенсоров и др.

В настоящей работе была разработана методика создания гибридного материала из оксида циркония и многостенных углеродных нанотрубок на основе гидротермального синтеза и закритической сушки геля из прекурсора керамики и диспергированных углеродных нанотрубок [5, 6]. Синтезированный композит представляет собой трехмерную структуру из углеродных нанотрубок, скрепленную между собой нанокристаллической неорганической фазой. Ключевым этапом синтеза композита, позволившим сохранить объемную конфигурацию углеродных нанотрубок и ультрамелкокристаллическую структуру керамики, является закритическая сушка. В работе приводятся результаты исследования структурных особенностей композита, его электрофизических свойств [7], механической прочности, а также химической активности. В частности, показано, что материал интенсивно сорбирует водород при всех реализованных режимах подачи газа, медленно выходя на насыщение.

[1] Shearer C.J., Cherevan A., Eder D. Application and future challenges of functional nanocarbon hybrids. *Advanced materials*. 2014. Vol. 26. № 15. p. 2295.

[2] Pierre A.C., Pajonk G.M. Chemistry of aerogels and their applications. *Chemical review*. 2002. Vol. 102. pp. 4243-4265.

[3] Nardecchia S., Carriazo D., Ferrer M.L., Gutierrez M.C., del Monte F. Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes

and/or graphene: synthesis and applications. Chemical society review. 2013. Vol. 42. pp. 794-830.

[4] Ye L., Ji Z.-H., Han W.-J., Hu J.-D., Zhao T. Synthesis and characterization of silica/carbon composite aerogels. Journal of american ceramic society. 2010. Vol. 93. No. 4. pp. 1156-1163.

[5] Lyapunova E.A., Uvarov S.V., Grigoriev M.V., Kulkov S.N., Naimark O.B. Modification of magnetic, electroconductive and mechanical properties of zirconium oxide ceramics by means of multiwalled carbon nanotubes. Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2016. Vol. 7. No. 1. pp. 198-203.

[6] Ляпунова Е.А., Морозов И.А., Изюмова А.Ю., Вшивков А.Н., Наймарк О.Б. Электрофизические свойства композита на основе аэрогеля оксид циркония/углеродные нанотрубки. Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 9. с. 45-49.

[7] Е.А. Ляпунова, И.А. Морозов, О.Б. Наймарк. Электропроводность композита на основе аэрогеля оксид циркония/углеродные нанотрубки. Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 2. с. 170-174.

HYBRID MATERIALS ON THE BASIS OF CARBON NANOTUBE AND OXIDE CERAMICS: STRUCTURE AND FUNCTIONAL PROPERTIES.

Tolmacheva (Lyapunova) E.A.¹, Starostin A.G.²

¹*Institute of natural sciences and mathematics, Ural Federal University, Ekaterinburg*

lyapunova@icmm.ru

Outstanding properties of nanocarbons (carbon nanotubes, fullerenes, graphene, etc.), such as a huge specific surface area, chemical and thermal stability, high conductivity, electromagnetic field sensitivity, etc., provide strong interest to these objects of a few decades. Nanocarbon applications are varying from transistors and terahertz optics to transparent electroconductive films and supercapacitors. However nanocarbon functionalization with active materials provides even broader application fields. It could be achieved by two ways: nanocarbon dispergation in second phase material or by creating of thin films of second material on the nanocarbon surface. In this case, since volume fraction of the second phase material is comparable with nanocarbon volume, such composite has huge interphase layers providing energy and charge transfer. Such materials are known as hybrids [1] and had been intensively developed for applications in electrocatalysis, photovoltaics, gas and humidity sensors, etc. Hybrid materials are usually produced by sol-gel method, hydrothermal synthesis or atomic layer deposition. In order to maximize the functional properties of such materials, it is necessary to preserve their bulk configuration with high specific surface area, which is possible with critical point drying technique. At the same time critical point drying technique provides elimination of practically all impurities at the purging stage as well as inhibiting of the crystallites growth. Critical point drying was successfully applied for silicon and vanadium oxides aerogel [2], graphene or carbon nanotube aerogels [3], as well as carbon nanotube or graphene/inorganic phase composites [4] production.

Synthesis of hybrid materials on the basis of nanocarbons and inorganic matrix (metal or ceramics layers or particles) with the using of supercritical fluids for dense

gels drying is one of the most perspective ways to produce materials for applications in photo- and electrocatalysis, different gas sensors, etc.

In the current work a method of synthesis of multiwalled carbon nanotube/zirconium dioxide hybrid material on the basis of hydrothermal treatment of ceramic precursor suspensions with dispersed carbon nanotubes in it and critical point drying of dense gels [5, 6] is discussed. Synthesized material exhibits bulk percolation cluster of carbon nanotubes which is rigidly fixed in nanocrystalline inorganic phase. Critical point drying of dense gels allowed us to preserve bulk configuration of carbon nanotubes and nanocrystalline structure of ceramics. Results of structure investigation of synthesized material as well as its electrophysical properties [7], mechanical properties [5] and chemical activity are presented. It was revealed that material is intensively adsorbs hydrogen at all investigated regimes of gas flow (continuous and impulse), with slow saturation.

[1] Shearer C.J., Cherevan A., Eder D. Application and future challenges of functional nanocarbon hybrids. *Advanced materials*. 2014. Vol. 26. № 15. p. 2295.

[2] Pierre A.C., Pajonk G.M. Chemistry of aerogels and their applications. *Chemical review*. 2002. Vol. 102. pp. 4243-4265.

[3] Nardecchia S., Carriazo D., Ferrer M.L., Gutierrez M.C., del Monte F. Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes and/or graphene: synthesis and applications. *Chemical society review*. 2013. Vol. 42. pp. 794-830.

[4] Ye L., Ji Z.-H., Han W.-J., Hu J.-D., Zhao T. Synthesis and characterization of silica/carbon composite aerogels. *Journal of American Ceramic Society*. 2010. Vol. 93. No. 4. pp. 1156-1163.

[5] Lyapunova E.A., Uvarov S.V., Grigoriev M.V., Kulkov S.N., Naimark O.B. Modification of magnetic, electroconductive and mechanical properties of zirconium oxide ceramics by means of multiwalled carbon nanotubes. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2016. Vol. 7. No. 1. pp. 198-203.

[6] Lyapunova E.A., Morozov I.A., Izumova A.Yu., Vshivkov A.N., Naimark O.B. Electrophysical properties of composite produced on the basis of

zirconia/multiwalled carbon nanotubes aerogel. *Izvestiya vysshih uchebnyih zavedeniy. Seriya: himiya i himicheskaya tehnologiya*. 2016. T. 59. № 9. c. 45-49.

[7] Lyapunova E.A., Morozov I.A., Naimark O.B. Electroconductive properties of zirconia/carbon nanotube aerogel composite. *Inorganic materials*. 2017. Vol. 53. No. 2. pp. 185–189.

МОЛЯРНАЯ ВЯЗКОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ

Гюнина Е.Ю., Баделин В.Г., Рябова В.В.

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

tey@isc-ras.ru

При высоких значениях параметров состояния большинство транспортных свойств жидкостей подвергаются существенным изменениям, исследование которых имеет большую научную и практическую значимость. Для описания вязкостных свойств жидкостей и газов в широком интервале температур и давлений предложен ряд моделей. В данной работе в рамках теории свободного объема [1] и метода рациональных параметров [2] рассмотрено влияние давления и температуры на вязкость и плотность различных жидкостей на основе новых экспериментальных данных, имеющихся в литературе. Целью работы является изучение зависимости молярной вязкости и мольного объема сверхкритических флюидов (Ar, Kr, Ne, He, N₂, NF₃, CH₄, CO₂) и углеводородных жидкостей (бутана, пентана, гексана, гептана, октана, нонана, ундекана) от температуры и давления. Получены простые уравнения в рамках метода рациональных параметров. Очевидно, что свойства, используемые для поиска корреляций, должны соответствовать постоянному числу частиц вещества (1 моль). Данному требованию отвечают большинство широко используемых термодинамических свойств, таких как молярная энтальпия, мольный объем, молярная теплоемкость и другие. Вместе с тем, это требование не выполняется в случае транспортных свойств, в том числе динамической вязкости. Как известно, коэффициент динамической вязкости (η) пропорционален плотности потока импульса и, следовательно, характеризует внутреннее трение в единице объема жидкости. Однако количество частиц в единице объема изменяется с изменением температуры, давления и состава жидкости. Этот фактор обычно не учитывается при поиске корреляций между динамической вязкостью и мольным объемом в более значительных интервалах температур и давлений, особенно при исследовании сверхкритических

флюидов. Согласно соотношению $[\partial^2(mv)/\partial t \partial n] = \eta_m \nabla^2 v$ (где n – это количество частиц), молярная вязкость, $\eta_m = \eta V_m$, равна мольному потоку импульса при $\nabla^2 v = 1$ и, следовательно, более точно отражает молекулярную природу внутреннего трения, чем динамическая вязкость.

На основе обобщения и анализа экспериментальных данных показано [3-5], что молярная вязкость различных жидкостей в широком температурном диапазоне может быть представлена следующим уравнением:

$$(F_m - F_0)/F_0 = B(V_m - V_0)/V_0, \quad (1)$$

где $F_m = 1/\eta_m$ – это молярная текучесть, V_m – мольный объем, V_0 – предельный объем, $V_0 = \lim_{F_m \rightarrow 0} V_m$; F_0 – это F_m жидкости, если ее свободный объем $(V_m - V_0)$ равен V_0 . Значение V_0 принимается за объем, близкий к плотной упаковке молекул в жидкости при фиксированной температуре. Обычно выбирают температуру, соответствующую точке плавления (T_{mp}) или $T = 0$ К. Следовательно, уравнение (1) можно представить как

$$F_m(P) = a + b \cdot V_m(P), \quad (2)$$

где $a = F_0(1 - B)$, $b = BF_0/V_0$. Результаты расчетов показали, что для CO_2 и n -алканов, как полиатомных жидкостей, уравнение (2) выполняется в рамках или вблизи экспериментальной погрешности $\pm(0.01 - 8)\%$ ($r_{corr} < 0.995$). Однако уравнение (2) не может с хорошей точностью воспроизвести экспериментальные данные по вязкости для сверхкритических флюидов, таких как Ar, Kr, Ne, He, N_2 , NF_3 , CH_4 . Давление и температура, прежде всего, оказывают воздействие на величину V_m . Когда объем превышает критическую точку, расстояния между столкновениями удлиняются. Возможные молекулярные скорости приближаются к скоростям в свободном объеме флюида, где перенос импульса пропорционален $T^{1/2}$. Учитывая это, было предложено изменить исходное уравнение применительно к сверхкритическим флюидам:

$$\eta_m(P) = q + k \cdot V_m(P). \quad (3)$$

В случае флюидов с универсальным типом межмолекулярных взаимодействий среднее квадратичное отклонение экспериментальных точек не превышает 2%

($r_{\text{сонт}} < 0.999$), что сравнимо с точностью экспериментальных данных по вязкости.

Таким образом, на основе использования метода рациональных параметров получены простые уравнения. Уравнения (2) и (3) позволяют описать вязкостные характеристики органических жидкостей и сверхкритических флюидов в широком интервале изменения плотности – от состояния разреженного газа до высоких значений плотности. Используются литературные данные о вязкости и плотности в интервалах температур от 233 до 523 К и давлений до 30 МПа для сверхкритических флюидов и до 70 МПа при температурах от 310 до 450 К для n-алканов. Предлагаемые уравнения могут быть использованы для определения вязкости жидкостей в условиях высокой плотности на основе данных, полученных при той же температуре при плотности, соответствующей атмосферному давлению ($P_0 \sim 0.101$ МПа).

Литература

1. Iglesias-Silva G.A., Kohler F. // Inter. J. Thermophys. 1990, **11**, 1047.
2. Афанасьев В. Н., Крестов Г. А. // Доклады Академии наук СССР. 1983, **269**, 273.
3. Тюнина Е.Ю. // Журнал физической химии. 2014, **88**, 557.
4. Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю., Крестов Г.А. // Журнал физической химии. 1993, **67**, 460.
5. Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю., Крестов Г.А. // Журнал физической химии. 1995, **69**, 538.

MOLAR VISCOSITY OF FLUIDS IN A WIDE RANGE OF PARAMETERS OF STATE

Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Ryabova V.V.

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo
tey@isc-ras.ru

Most transport properties of fluids are greatly altered at high parameters of state, and the studies of these changes are of great scientific and technological importance. Many models have been proposed to describe the viscous behavior of liquids and gases over a wide range of temperature and pressure values. This work considers (или in this work, we consider) the effects of pressure and temperature on the viscosity and density of various fluids based on recent literature experimental data and in the framework of the free-volume approach [1] and the rational parameters method [2]. The aim of this paper is to study the molar viscosity and molar volume of supercritical fluids (Ar, Kr, Ne, He, N₂, NF₃, CH₄, CO₂) and hydrocarbon liquids (butane, pentane, hexane, heptane, octane, nonane, undecane) versus temperature and pressure. The simple equations have been obtained in the terms of the rational parameter method. It is obvious that the properties used for correlating should correspond to the constant number of molecules (a mole). This is satisfied in the case of most widely used thermodynamic properties, such as molar enthalpy, molar volume, molar heat capacity, etc. At the same time, it is not true for many transport properties, including dynamic viscosity. As is known, dynamic viscosity (η) is proportional to the density of momentum flux, and, therefore, η represents internal friction in a unit of fluid volume. However, the number of species per unit volume varies with changes in temperature, pressure and composition. This is usually omitted in the studies dealing with correlations between dynamic viscosity and molar volume in a greater range of temperatures and pressures, especially in the case of supercritical fluids. According to $[\partial^2(mv)/\partial t \partial n] = \eta_m \nabla^2 v$, where n is the number of species, the molar viscosity, $\eta_m = \eta V_m$, is the momentum flux per a mole of fluid particles at $\nabla^2 v = 1$, and, therefore, it reflects the molecular nature of internal friction better than dynamic viscosity.

Compilation and analysis of the experimental data have shown [3-5] that the molar viscosity of various liquids over a wide range of temperatures can be represented by the following equation:

$$(F_m - F_o)/F_o = B(V_m - V_o)/V_o, \quad (1)$$

where $F_m = 1/\eta_m$ is molar fluidity, V_m is molar volume, V_o is the limited volume, $V_o = \lim_{F_m \rightarrow 0} V_m$; F_o is F_m of liquid if its free volume, $V_m - V_o$, is equal to V_o . The value of V_o is assumed to be (или is taken as) the volume similar to (или close to) the close packing of fluid at fixed temperature. It is usually the temperature at melting point (T_{mp}) or at $T=0$ K. Equation (1) can be rewritten as

$$F_m(P) = a + b \cdot V_m(P), \quad (2)$$

where $a = F_o(1-B)$, $b = BF_o/V_o$. The calculations have shown that for the CO_2 and n-alkanes as for polyatomic fluids, equation (2) holds within or close to the experimental uncertainty $\pm(0.01$ to $8)\%$ ($r_{corr} < 0.995$). However, equation (2) cannot reproduce well the experimental viscosity data for the supercritical fluids, such as Ar, Kr, Ne, He, N_2 , NF_3 , CH_4 . The primary effect of pressure, together with the temperature, is to determine values of V_m . When the volume expands beyond the critical point volume, the paths between collisions become longer. Possible molecular velocities approach (approach, если они меняются и при этом приближаются к значениям; если они близки по значению, то лучше are close to или approximate those in free volume) those in free volume of the fluid, where the momentum is proportional to $T^{1/2}$. Due to this, the following modification of the original equation has been proposed for supercritical fluids:

$$\eta_m(P) = q + k \cdot V_m(P). \quad (3)$$

In the case of most fluids with universal intermolecular interactions, the mean-square deviation of experimental points does not exceed 2% ($r_{corr} < 0.999$), which is comparable to the stated accuracy of the viscosity data.

Thus, using the rational parameter method the simple equations have been obtained. Eqs. (2)-(3) represent viscosities of organic liquids and supercritical fluids in a density range from a dilute gas state up to high densities. The literature data used cover the temperature range from 233 to 523 K and pressures up to 30 MPa for supercritical fluids and the pressure range up to 70 MPa at temperatures from 310 to

450 K for n-alkanes. The equations proposed could be used for estimation of the viscosity of fluids under high density conditions based on the data for near zero-density ($P_0 \sim 0.101$ MPa) at the same temperature.

References

1. Iglesias-Silva G.A., Kohler F. // *Inter. J. Thermophys.* 1990, **11**, 1047.
2. Afanas`ev V.N., Krestov G.A. // *Doklady Akademii nauk SSSR.* 1983, **269**, 273.
3. Tyunina E.Yu. // *Russ. J. Phys Chem. A.* 2014, **88**, 557 (in Russian).
4. Afanas`ev V.N., Tyunina E.Yu., Krestov G.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 1993, **67**, 460.
5. Afanas`ev V.N., Tyunina E.Yu., Krestov G.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 1995, **69**, 538.

**ИЗМЕРЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ФЕНАНТРЕНА В
СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO₂ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ
ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Усович О.И.¹, Покровский О.И.¹, Паренаго О.О.^{1,2}, Лунин В.В.^{1,2}

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

²*Химический факультет Московского государственного университета им.
М.В. Ломоносова, Москва*

oleggnutiius@mail.ru, oleg.pokrovskiy@supercritical.ru

Традиционные способы определения растворимости вещества в сверхкритических флюидах (СКФ), как проточные, основанные на измерении убыли массы, так и статические, основанные на количественной спектроскопии растворов в СКФ, трудоёмки в исполнении и требуют значительных временных затрат. Особенно сложна их реализация для многокомпонентных флюидов, например, смесей сверхкритического CO₂ с жидкими соразтворителями. Это замедляет внедрение многих СКФ-разработок в лабораторную и промышленную практику. Наличие экспрессного способа измерения растворимости в СКФ позволило бы сделать разработку СКФ-методик разделений и формирования микрочастиц более упорядоченным.

В работах группы Барта-Клиффорда было предложено использовать метод сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ) в качестве экспрессного метода оценки растворимости низкомолекулярных веществ в СКФ [1,2]. Это относительный метод, требующий калибровки минимум по одному значению, получаемому любым другим методом. Авторами [1,2] было доказано, что при соблюдении определённых условий растворимость вещества во флюиде и коэффициент удерживания этого вещества в хроматографической системе, в которой данный флюид используется в качестве подвижной фазы, связаны простым соотношением:

$$s=C/k \quad (1),$$

где *s*-растворимость образца в подвижной фазе, *k*-коэффициент удерживания, *C*- коэффициент, зависящий от самого целевого веществ, колонки и

температуры, но не зависящий от состава флюида и от давления. Если откалибровать выбранную хроматографическую систему по внешним экспериментальным данным, вычислив коэффициент S для выбранного вещества, колонки и температуры, то далее можно быстро получить набор значений растворимости для целого ряда значений давления и составов флюида. Изначально метод был пробован только для капиллярных колонок, для которых характерен малый перепад давления и малое фазовое соотношение. Целью настоящей работы было исследование применимости данного способа измерения растворимости для насадочных колонок.

Были получены зависимости растворимости фенантрена от коэффициента удерживания на трёх силикагелевых колонках: LunaCN (цианопропильная функциональная группа), LunaPhenyl-Hexyl (фенилгексильная функциональная группа) и LunaPFP (пентафторфенильная функциональная группа) – с использованием СК-СО₂ в качестве подвижной фазы, при температурах 35°C и 45°C и различных значениях давления. Для калибровки и последующей проверки применимости метода использовались литературные данные по растворимости фенантрена в СК-СО₂, приводимые в работах [2,3].

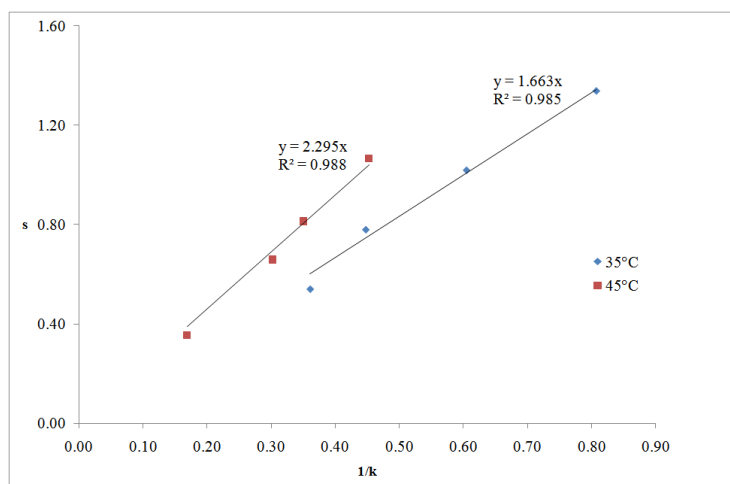


Рис 1. Зависимости растворимости фенантрена в СК-СО₂ от обратного коэффициента удерживания на колонке LunaCN

Зависимости имеют вид $y=kx$, что подтверждает возможность использования насадочной СФХ для оценки растворимости. Сопоставление полученных данных с литературными показало, что при выбранных для теста температурах

метод СФХ имеет даёт наибольшую ошибку в районе 100 бар (до 10%). Это может быть связано с вкладом т.н. остаточных критических явлений в удерживание при работе вблизи линий Видома. При более высоких значениях давления отклонение СФХ-данных от известных литературных невелико, составляет в среднем 2-4%. Все три испытанные колонки обеспечили сравнимую точность в определении растворимости.

При переходе к двухкомпонентным флюидам ситуация сильно усложняется. Во-первых, сильная сорбция сорбентов на сорбентах приводит к тому, что при разных содержаниях сорбителя во флюиде мы имеем фактически разные неподвижные фазы, что приводит к изменению значений коэффициента S в уравнении 1. Во-вторых, сильное влияние на удерживание начинает оказывать тип растворителя, используемого для приготовления хроматографических образцов. Пока не удалось предложить универсальный подход к учёту этих факторов. В настоящее время метод СФХ может быть рекомендован для оценки растворимости низкомолекулярных веществ только в однокомпонентных флюидах.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 17-03-01134

Литература

1. K.D. Bartle, A.A. Clifford et al// J. Chromatogr.– 1990. – Vol. 517. – P. 459-476.
2. K.D. Bartle, A.A.Clifford, S.A. Jafar// J. Chem. Eng. Data. – 1990. – Vol. 35. –P. 355-360.
3. T. Sako, S. Yamane, A. Negishi, M. Sato// Sekiyu Gakkaishi. –1994. - Vol.37. – P.321-327.

**MEASUREMENT OF PHENANTRENE SOLUBILITY IN SUPERCRITICAL
CARBON DIOXIDE USING SUPERCRITICAL FLUID
CHROMATOGRAPHY**

Usovich O.I.¹, Pokrovskiy O.I.¹, Parenago O.O.^{1,2}, Lunin V.V.^{1,2}

¹*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Moscow*

²*Lomonosov Moscow State University, Chemical department, Moscow*

oleggnutiigus@mail.ru, oleg.pokrovskiy@supercritical.ru

Traditional approaches for measuring solubility in supercritical fluid (SCF), both dynamic ones, based on measuring mass balance, and static, based on quantitative spectroscopy of SCF solutions, are laborious and time-consuming. They get particularly arduous for multicomponent fluids, for instance, mixtures of supercritical CO₂ with liquid cosolvents. It hinders implementation of SCF technologies into laboratory and industrial practice. The existence of an express way to measure solubility in a SCF would make method development for separation and particle formation SF technologies more straight forward.

A while ago Bartle and Clifford proposed to use supercritical fluid chromatography (SFC) for rapid assessment of low-molecular weight substances solubility in SCF [1,2]. It is a comparative method which requires calibration by at least one solubility value measured else wise. Authors showed [1,2] that under certain conditions substance's solubility in a SCF and its retention coefficient in a chromatography system using the same fluid as a mobile phase are related by a simple equation:

$$s=C/k \quad (1)$$

wheres is substance's solubility, **k** – retention coefficient, **C**–proportion coefficient depending on the substance, chromatography column and temperature and independent of fluid's composition and pressure. Once the chosen chromatographic system is calibrated by external experimental data and **C** coefficient is calculated for a certain substance, column and temperature, then a set of solubility values for different pressures and/or fluid compositions can be easily and rapidly measured. Initially this method was tested only for capillary columns which give low pressure

drop and have low phase ratio. The aim of this work was to assess the applicability of this approach of solubility measurement when packed columns are used.

Dependences of solubility of phenantrene on inverse retention coefficient were built for three silica-based columns: LunaCN (cyanopropyl functional group), LunaPhenyl-Hexyl (phenyl-hexylfunctional group) иLunaPFP (pentafluorophenylpropyl functional group) – using SC-CO₂ as a mobile phase, at 35°C and 45°C and different pressures. Data on phenantrene solubility in SC-CO₂ from [2,3] were used for calibration and method testing [2,3].

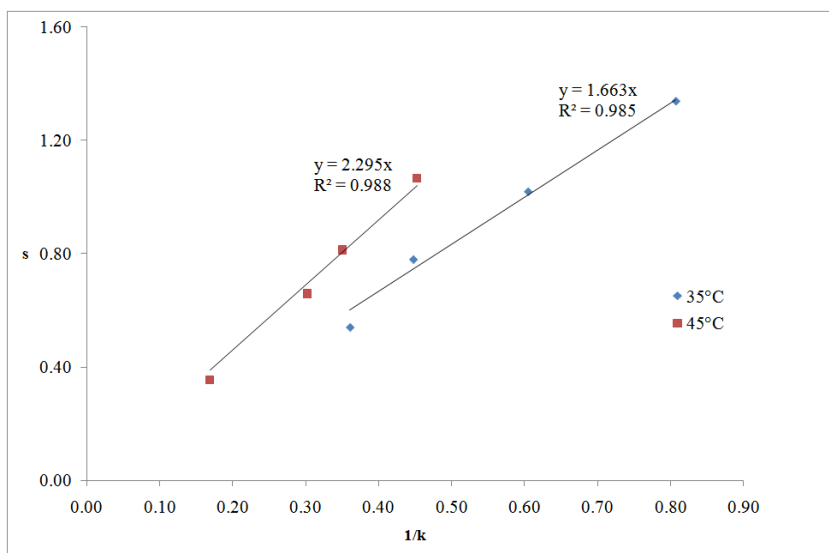


Fig. 1. Dependences of phenantrene solubility in SC-CO₂ on inverse retention coefficient for Luna CN column

Dependence have $y=kx$ form which confirms the applicability of packed column SFC for solubility assessment. Comparison of literary and chromatography solubility data showed that SFC gives the lowest accuracy (error up to 10%) at pressures around 100 bar. It might be caused by the influence of so-called residual critical phenomena on retention which is significant when working in the proximity of Widom line. A thighter pressure discrepancy between SFC and literary data is reasonably small, about 2-4%. All three tested columns provided comparable accuracy in solubility assessment.

Situation becomes more complicated when we switch to binary fluids. First, strong adsorption of cosolvent on to sorbent leads to stationary phase modification. Infact, at different percentages of cosolvent in a mobile phase one deals with different

stationary phases and hence different C coefficients in eq. 1. Second, the type of a solvent used for sample preparation strongly affects retention and peak shape. So far, a unified approach for tackling these issues is not developed. At present SFC can be recommended as a method for the assessment of solubility of low molecular weight compounds only in one-component fluids.

Acknowledgements

This work was financially supported by RFBR, grant No. 17-03-01134

Literature

1. K.D. Bartle, A.A. Clifford et al // J. Chromatogr.– 1990. – Vol. 517. – P. 459-476.
2. K.D. Bartle, A.A.Clifford, S.A. Jafar // J. Chem. Eng. Data. – 1990. – Vol. 35. –P. 355-360.
3. T. Sako, S. Yamane, A. Negishi, M. Sato// Sekiyu Gakkaishi. –1994. - Vol.37. – P.321-327.

СМЕШЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО АНТИРАСТВОРИТЕЛЯ

Хабриев И.Ш., Хайрутдинов В.Ф., Гумеров Ф.М., Хузаханов Р.М.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань*

termi0@yandex.ru

Использование и применение композиционных материалов на основе смесей полимеров имеет большое практическое значение, поскольку позволяет существенно расширить комплекс свойств полимерных материалов. Ранее в работе [1] при смешении сополимеров этилена с винилацетатом (СЭВА) с различным содержанием винилацетатных звеньев (ВА) были обнаружены необычные свойства. При небольшой разнице в содержании ВА в СЭВА, наблюдается положительное отклонение от аддитивных значений степени кристалличности, оцененной методом ДСК. Однако, природа этого явления до конца не исследована.

Следует учесть, что большинство смесей полимеров являются термодинамически несовместимыми, однако такие системы успешно используются в технологической практике. Поэтому смешение полимеров в среде сверхкритического диоксида углерод представляет несомненный интерес. Поскольку диспергирование растворов смесей СЭВА в среде сверхкритического диоксида углерода позволяет реализовать практически идеальные условия для совместной кристаллизации сополимеров.

И в рамках данной работы представлена реализация процесса получения композитов СЭВА113 и СЭВА115 с использованием метода SEDS [2]. При этом существует большая возможность модификации свойств частиц, таких как размер, диапазон разброса размеров частиц, кристалличность и морфология через варьирование различных характеристик, используемых для этих целей, сверхкритических флюидных сред [3].

Проведено исследование термодинамических характеристик процесса диспергирования полимеров СЭВА113 и СЭВА115 с использованием метода

SEDS. Низкая растворимость этих полимеров в сверхкритическом диоксиде углерода явилась основанием для выбора метода антирастворителя в задаче диспергирования СЭВА. Относительно высокие значения растворимости полимеров СЭВА113 и СЭВА115 в толуоле позволяют сделать прогноз на высокую производительность и энергоэффективность коммерческого процесса. Установлены количественные характеристики предпочтительной для осуществления процесса диспергирования по методу SEDS области сверхкритического флюидного состояния для бинарной системы «толуол - диоксид углерода». Для соответствующих значений режимных параметров осуществления процесса определены значения концентрации CO₂ в тройной системе, обеспечивающие полное осаждение диспергируемой субстанции.

Осуществлено смешение полимеров СЭВА113 и СЭВА115 с использованием метода SEDS. Установлен характер влияния условий осуществления процесса на морфологию получаемого продукта.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии проведен сравнительный анализ физических свойств смесей полимеров СЭВА113 и СЭВА115 полученных традиционным способом и с использованием метода SEDS. Результаты представлены на рисунке 1.

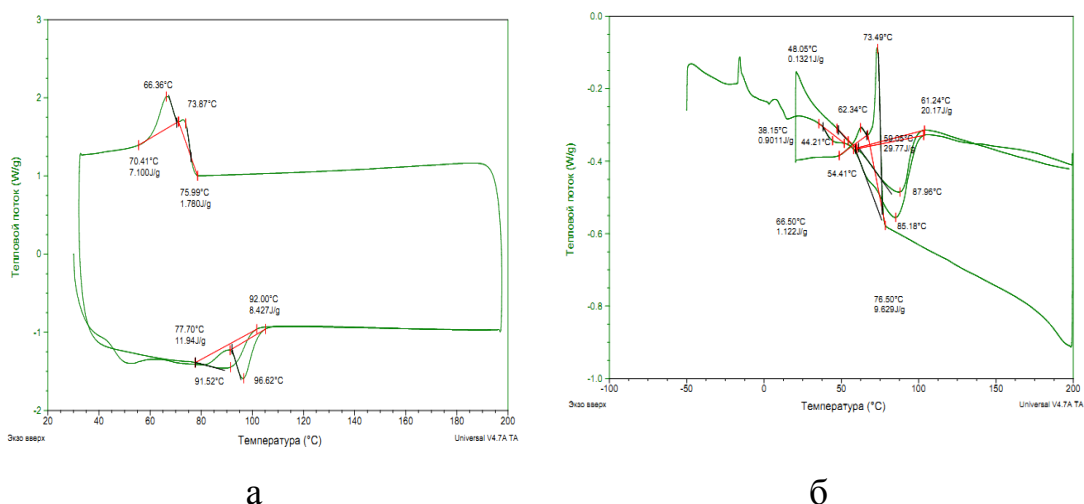


Рис. 1 - Диаграмма плавления смеси СЭВА-113 и СЭВА-115: а) смешение традиционным методом; б) смешение с использованием метода SEDS.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O.V.Stoyanov, R.M.Khuzakhanov, L.F. Stoyanova and al. Structure of Binary Mixtures of Ethylene-Vinylacetate Copolymers. Polymer Science. 2011. Vol.4. P.118
2. И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров. Экспериментальная установка для диспергирования полимеров и фармпрепаратов методом сверхкритического флюидного антирастворителя. Вестник. 2014, Т17, №3.
3. Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гумерова. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров /– Казань: ФЭН, 2000. – 328 с

MIXING POLYMERS USING A SUPERCRITICAL FLUID ANTI-SOLVENT

Khabriev I.Sh., Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Khuzakhanov R.M.

Kazan National Research Technological University, Kazan

termi0@yandex.ru

The use and application of composite materials based on mixtures of polymers is of great practical importance, since it allows to significantly expand the complex of properties of polymeric materials. Previously, in [1], when mixing ethylene-vinyl acetate copolymers (CEVA) with different vinyl acetate units (VA) content, unusual properties were found. With a small difference in the content of VA in the CEVA, a positive deviation from the additive values of the degree of crystallinity estimated by the DSC method is observed. However, the nature of this phenomenon has not been fully investigated.

It should be taken into account that most polymer blends are thermodynamically incompatible, but such systems are successfully used in technological practice. Therefore, the mixing of polymers in a supercritical carbon dioxide environment is of undoubted interest. Since the dispersion of solutions of mixtures of CEVA in a supercritical carbon dioxide environment makes it possible to realize practically ideal conditions for the co-crystallization of copolymers.

And within the framework of this work the realization of the process of producing composites CEVA 113 and CEVA 115 with the use of the SEDS method [2] is presented. In this case, there is a great opportunity to modify the properties of particles, such as size, particle size dispersion range, crystallinity and morphology through varying the various characteristics used for these purposes, supercritical fluid media [3].

The thermodynamic characteristics of the process of dispersion of polymers CEVA 113 and CEVA 115 with the use of the SEDS method were studied. The low solubility of these polymers in supercritical carbon dioxide was the basis for choosing the antisolvent method in the PEEA dispersion problem. Relatively high values of solubility of polymers CEVA 113 and CEVA 115 in toluene allow to make the forecast for high productivity and energy efficiency of commercial process.

Quantitative characteristics of the region of the supercritical fluid state preferred for the SEDS dispersion process for the binary "toluene-carbon dioxide" system are established. For the corresponding values of the process performance parameters, the CO₂ concentration values in the ternary system are determined, which ensure complete precipitation of the dispersible substance.

Mixing of the polymers CEVA 113 and CEVA 115 was carried out using the SEDS method. The nature of the effect of the conditions of the process on the morphology of the product obtained is established.

Differential scanning calorimetry was used to perform a comparative analysis of the physical properties of mixtures of polymers CEVA 113 and CEVA 1111 obtained by the conventional method and using the SEDS method. The results are shown in Figures 1.

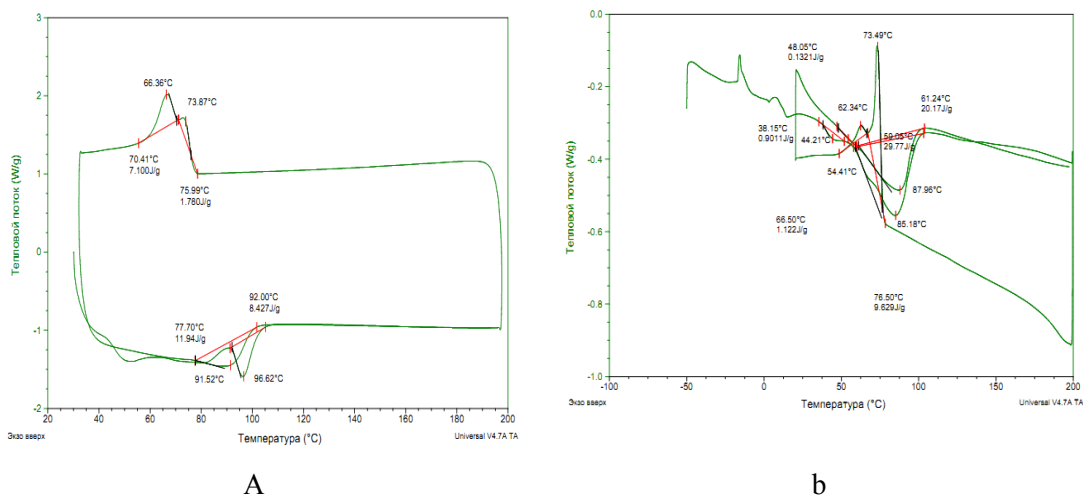


Fig. 1 - The melting diagram of the mixture CEVA-113 and CEVA -115: a) mixing by the traditional method; b) mixing using the SEDS method.

BIBLIOGRAPHY

1. O.V.Stoyanov, R.M.Khuzakhanov, L.F. Stoyanova and al. Structure of Binary Mixtures of Ethylene-Vinylacetate Copolymers. Polymer Science. 2011. Vol.4. P.118
2. I.S. Khabriev, V.F. Khayrutdinov, F.R. Gabitov, F.M. Gumerov. Experimental setup for dispersion polymers and pharmaceuticals by supercritical fluid antisolvent. Bulletin of the Kazan University of Technology. 2014, T17, №3.
3. Gumerov F.M., Sabirzianov A.N., Gumerova G.I. Sub- and Supercritical Fluids in Polymers Processing, 2000, Kazan, 328 p

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИИ ХИТОЗАНОВЫХ
МАКРОМОЛЕКУЛ, НАНЕСЁННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ В СК CO₂ НА
ПЛОСКУЮ ПОДЛОЖКУ**

Чащин И.С.¹, Галлямов М.О.^{1,2}, Гамзаде А.И., Никитин Л.Н.¹

¹*ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, Москва*

²*МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

chaschin@polly.phys.msu.ru

Были проведены исследования методом АСМ индивидуальных хитозановых макромолекул с различной степенью ацетилирования, осажденных на плоскую подложку слюды из растворов в ск CO₂ при фиксированных условиях экспозиции. Был проведен статистический анализ серий многих АСМ изображений для каждого исследуемого полимерного образца, в результате были определены: средняя контурная длина, расстояние между концами макромолекул, фактор полидисперсности, высоты над уровнем подложки и показатель экспоненты ν — определяющий корреляцию между концами макромолекул и их контурной длиной, согласно уравнению $\langle R^2 \rangle = A \cdot L^{2\nu}$. Обнаружено, что для макромолекул хитозана, осажденных из ск CO₂ на плоскую подложку, характерно наличие высокой степени расправленности макромолекулярного контура как целого, что количественно выражается в высоком значении показателя $\nu=0,78-0,80$, что немного выше, чем характеристическое значение для статистики двумерных случайных блужданий без самопересечений. Завышение показателя ν связано с расправленностью общего макромолекулярного контура в связи со взаимным стерическим отталкиванием локальных компактизованных участков цепи с элементами вторичной структуры, в результате чего происходит увеличение общей эффективной жесткости цепи. Наличие компактизованных участков полимерной цепи объясняется слабым взаимодействием растворителя с полимером, что проявляется в очень низкой растворимости хитозана в ск CO₂, значения которой составляют порядка 10⁻⁵ г/л. Поскольку макромолекулы исследованных хитозановых образцов осаждаются из растворов в ск CO₂ в виде

расправленных структур со сравнительно большим значением показателем скейлинговой экспоненты ($\nu > 3/4$), является благоприятным фактором с точки зрения ожидаемой механической стабильности хитозановых покрытий, которые можно потенциально формировать осаждением из растворов в ск CO_2 . Таким образом, с помощью АСМ, было показано, что ограниченная растворимость хитозана в среде ск CO_2 приводит к специфической конформации хитозановых цепей, осажденных на плоскую подложку, а также, что высокая степень расправленности макромолекулярных контуров позволяет ожидать хорошего качества покрытий, которые можно, потенциально, формировать методом прямого осаждения из растворов в ск CO_2 . Авторы выражают благодарность грантам РФФИ № 16-33-60006 и № 16-29-05334, а также и программе ОХНМ РАН IV.5.2.

**RESEARCH OF CONFORMATION OF CHITOSANE
MACROMOLECULES DEPOSITED FROM SOLUTIONS IN SC CO₂ TO
FLAT SUBSTRATE**

Chaschin I.S.¹, Gallyamov M.O.^{1,2}, Gamzazade A.I.¹, Nikitin L.N.¹

¹*INEOS RAS them. A.N. Nesmeyanov, Moscow*

²*Lomonosov Moscow State University, Moscow*

chaschin@polly.phys.msu.ru

The AFM method was used to study conformation of the individual chitosan macromolecules with different degrees of acetylation deposited on a flat mica substrate from solutions in SC CO₂ at fixed exposure conditions. A statistical analysis of the series of many AFM images was carried out for each polymer sample under study, as a result we obtained values of: the average contour length, the distance between the ends of the macromolecules, the polydispersity factor, the height above the substrate level, and the exponent ν - determining the correlation between the ends of macromolecules and their contour length, according to the equation $\langle R^2 \rangle = A \cdot L^{2\nu}$.

It was found that a high degree of expansion of the macromolecular contour as a whole is characteristic for macromolecules of chitosan deposited from SC CO₂ on a flat substrate. It is quantitatively expressed in a high value of the index $\nu = 0.78-0.80$, which is slightly higher than the characteristic value for statistics of two-dimensional random walks without self-intersections. The overestimation of the values of exponent ν is due to the expansion of the general macromolecular contour in connection with the mutual steric repulsion of the local compacted sections of the chain with elements of the secondary structure. It results to increase of the total effective rigidity of the chain. The presence of compacted sections of the polymer chain is explained by the weak interaction of the solvent with the polymer, which is manifested in the very low solubility of chitosan in SC CO₂, whose values are on the order of 10^{-5} g/l. Since the macromolecules of the investigated chitosan samples deposited from solutions in SC CO₂ in the form of expanded structures with a

relatively large value of the scaling exponential index ($\nu > 3/4$), this is a favorable factor from the point of view of the expected mechanical stability of chitosan coatings, which can potentially be formed by deposition from solutions in SC CO₂.

Thus, by the AFM method, it was shown that the limited solubility of chitosan in a SC CO₂ medium leads to a specific conformation of chitosan chains deposited on a planar substrate, and also that a high degree of expansion of macromolecular contours allows one to expect a good quality of coatings that potentially can form by direct deposition chitosan from solutions in SC CO₂.

The authors are grateful to RFBR grants No. 16-33-60006 and No. 16-29-05334 and also to the program of the OCNM RAS IV.5.2.

**РОЛЬ ФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ В ФОРМИРОВАНИИ
ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ МАТРИЧНОГО ТИПА НА
ОСНОВЕ АРИЛИМИДАЗОЛОВ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО
ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

Черкасова А.В.¹, Глаголев Н.Н.¹, Демина Т.С.², Шиенок А.И.¹, Соловьева А.Б.¹

¹*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва*

²*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
РАН, Москва,*

anastasiya-cherk@mail.ru

Поиск методов получения новых препаратов, целенаправленно воздействующих на определенный рецептор поверхности клетки, участвующий в развитии и росте опухоли, клеточной пролиферации и дифференцировке, является одним из развивающихся направлений в создании современных противоопухолевых лекарственных средств. Такие препараты должны не только воздействовать на специфические механизмы, осуществляя избирательное действие на опухолевые клетки, но и обладать малой токсичностью во избежание побочных воздействий на организм больного [1].

В данной работе методом импрегнации в среде сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂) были получены пролонгированные лекарственные формы матричного типа на основе биоразлагаемых полисахаридов, содержащие замещенные арилимидазолы (АИ), обладающие потенциальной противоопухолевой активностью. В качестве биоразлагаемых полимеров использовали образцы гидрофильного кислоторастворимого высокомолекулярного хитозана – Х-350 (Mw=350 кДа, степень деацетилирования 75-95%). А также органорастворимые N-ацилированные производные низкомолекулярного хитозана Х-50 (Mw=50 кДа, степень деацетилирования 80-90%) с 2,2-бис(гидроксиметил) пропионовой кислотой (БГМПК) – Х/Б; Х-50 с L,D-лактидом с мольным соотношением компонентов 1/1 – Х/Л-1, и 1/3 – Х/Л-2, соответственно, и привитые сополимеры низкомолекулярного хитозана с поли(L-лактидом) – Х/П.

В качестве биологически активных соединений использовали гидрофобные замещенные арилимидазолы - (бис-4,5(4-метоксифенил)-имидазол (МФИ), бис-4,5(3,4,5-триметоксифенил)-имидазол (ТМФИ) и 1,4,5-три(4-метоксифенил)-2-(3,4,5-триметоксифенил)-1Н-имидазол (тетра-МФИ).

Ранее мы показали, что введение органорастворимых АИ в водорастворимый немодифицированный хитозан, практически не набухающий в СК-СО₂, протекает более эффективно при использовании в процессе скф импрегнации небольших количеств воды в качестве соразтворителя ($C_{H_2O} = 0,0033-0,017$ г/см³) [2].

Установлено, что среди образцов модифицированных хитозанов, хорошо набухающих в среде СК-СО₂, после проведения скф импрегнации наибольшее количество АИ (до 1% масс.) содержится в матрице Х/П при одинаковых условиях импрегнации. Очевидно, это связано с большей степенью гидрофобности полилактидных звеньев, содержащихся в сополимере Х/П, по сравнению с L,D-лактидом и БГМПК.

При исследовании кинетики выхода АИ из пленок хитозана в среду, имитирующую желудочный сок, использовали солянокислый буферный раствор (KCl-HCl) с рН, равным 1,6. Показано, что МФИ практически полностью переходит из полимерной матрицы в водную фазу за первые 5 минут, в то же время процесс выхода ТМФИ и тетра-МФИ в водную среду из плёнок полисахаридов занимает почти 60 минут. Возможно, это связано с образованием более прочных связей молекул ТМФИ и тетра-МФИ, имеющих много оксиметильных заместителей, которые, наряду с имидазольными группировками, могут взаимодействовать с фрагментами полисахаридных макромолекул.

Проведено предварительное тестирование токсичности исследуемых арилимидазолов, введенных в хитозановые матрицы, в отношении карциномы легких Льюиса на лабораторных животных (мыши гибриды). Сравнительный анализ влияния полученных композиций хитозана с ТМФИ и МФИ на кинетику развития опухоли при оральном введении показал их близкую эффективность, превышающую эффективность исходного МФИ.

Таким образом, проведенное исследование основных закономерностей процесса скф импрегнации биоразлагаемых полимеров АИ с последующим выделением их во внешнюю среду, моделирующую желудочный сок, позволит осуществить создание в среде ск-СО₂ пролонгированных лекарственных форм противоопухолевых препаратов с заданными характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-02-06826 а).

Список литературы.

1. N. Chandana, H. Gopinath, D. Bhowmik, et. al. J. Chem Pharm Sci. 2013, 6, 13-21.
2. A.V. Cherkasova, N.N. Glagolev, A.I. Shienok, et. al. J. of Materials Science: Materials in Medicine 2016, 27, Paper № 141.

ROLE OF PHYSICAL FACTORS IN THE FORMATION OF ANTITUMOR MATRIX DRUGS BASED ON ARYLIMIDAZOLES IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

Cherkasova A.V.¹, Glagolev N.N.¹, Demina T.S.², Shienok A.I.¹, Solovieva A.B.¹

¹*Institute of Chemical Physics RAS, Moscow*

²*Institute of Synthetic Polymeric Materials RAS, Moscow*

anastasiya-cherk@mail.ru

Search methods for obtaining new drugs, targeting the specific cell surface receptor, involved in the development and growth of the tumor cell, is one of the emerging trends in the creation of modern anticancer drugs. Such drugs should not only affect on the specific mechanisms, performing selective effect on tumor cells, but also have a low toxicity to avoid adverse effects on the patient's body [1].

In this work prolonged matrix drugs based on biodegradable polysaccharides and arylimidazoles (AI) were obtained by supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) impregnation. We have used the hydrophilic chitosan - Ch-350 (Mw = 350 kDa, a deacetylation degree of 75-95%). Also we have used organo-N-acylated derivatives of low molecular weight chitosan Ch-50 (Mw = 50 kDa, a deacetylation degree of 80-90%) with 2,2-bis (hydroxymethyl) propionic acid (BGMPK) - Ch/B; with L,D-lactide (a molar ratio component 1:1 - Ch/L-1, and 1:3 - Ch/L-2, respectively) and graft copolymers of poly (L-lactide) with low molecular weight chitosan - Ch/P.

A hydrophobic substituted arylimidazoles - (4,5-bis (4-methoxyphenyl) imidazole (MFI), 4,5-bis (3,4,5-trimethoxyphenyl) imidazole (TMFI) and 1,4,5-tri (4-methoxyphenyl) -2- (3,4,5-trimethoxyphenyl) -1H-imidazole (tetra-MFI) - were used as the biologically active compounds.

We have shown that the introduction of hydrophobic AI into unmodified hydrophilic chitosan were proceeded more effectively when used small amounts of water, as a cosolvent, during the impregnation ($C_{H_2O} = 0,0033-0,017$ g / cm³) [2].

It is found that after SC-CO₂ impregnation Ch/P matrix contain the greatest quantity of AI (up to 1 wt.%) among the impregnated samples of modified chitosans under the

same conditions. Obviously, this is due to the greater degree of hydrophobicity of polylactide, compared with L,D-lactide and BGMPK.

For the study of the AI release kinetics from the chitosan films we have used hydrochloric acid buffer (KCl-HCl with pH = 1,6), simulating gastric juice. It is shown that the MFI is almost completely transferred from the polymer matrix into the aqueous phase during the first 5 minutes, while the release of TMFI and tetra-MFI into the aqueous medium from the polysaccharide films takes nearly 60 minutes. Perhaps this is due to the formation of stronger bonds between the molecules of TMFI and tetra-MFI, with many hydroxymethyl substituents, and the fragments of the polysaccharide macromolecules.

Preliminary toxicity testing of arylimidazoles, introduced into chitosan matrix, was carried out against Lewis lung carcinoma of laboratory animals (mouse hybrids). Comparative analysis of the effect of chitosan-AI compositions on the kinetics of tumor development showed that MFI and TMFI had close efficiency above the initial MFI.

Thus, this study of the basic laws of SC-CO₂ impregnation of biodegradable polymers with arylimidazoles will allow to create prolonged anticancer drugs with specific characteristics in the medium of SC-CO₂.

This work was supported by RFBR (grant № 15-02-06826 a).

References.

1. N. Chandana, H. Gopinath, D. Bhowmik, et. al. J. Chem Pharm Sci. 2013, 6, 13-21.
2. A.V. Cherkasova, N.N. Glagolev, A.I. Shienok, et. al. J. of Materials Science: Materials in Medicine 2016, 27, Paper № 141.

СТ-43

СОСТАВ И СТРУКТУРА ЧАЙНОГО ЛИСТА, ПРОШЕДШЕГО ОБРАБОТКУ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Яруллин Л.Ю.¹, Гумеров Ф.М.¹, Truong Nam Hung², Зарипов З.И.¹,
Габитов Ф.Р.¹

¹*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань*

²*Ханойский энергетический университет, Ханой, Вьетнам*

yarul.lenar@gmail.com

На примере коммерческих образцов зеленого Вьетнамского и Китайского чаев обоснована возможность и предложены процедуры предварительной обработки чайных листьев, способствующие повышению экстрактивности, в том числе кофеина, в водную фазу на этапе приготовления напитка, и обеспечивающие более полное использование биологического потенциала исходного сырья. Исследованы условия минимизации эффекта СК-СО₂-экстракционного уноса минералов и биологически активных компонентов чайных листьев в процессе реализации вышеотмеченных процедур. Приведены результаты исследования влияния параметров сверхкритического СО₂ в процессе предварительной обработки на структуру и фазовое состояние одного из компонентов чайного листа (кофеин), структуру листьев зеленого китайского чая и элементный состав чайных листьев. Установлено, что предварительная 4-х часовая циркуляция диоксида углерода через экстрактор с исходным сырьем при $T = 333.15$ К и $P = 10$ МПа обеспечивает увеличение выхода кофеина в водную фазу на этапе приготовления напитка на 25%. Анализ изменения экстрактивности целевых компонент при заваривании чайного напитка по изолиниям (P , T , τ) свидетельствует о наличии причинно-следственной связи между структурными изменениями в чайном листе. В частности, увеличение температуры с 35 до 50°C для условий $P/\tau = 10$ МПа/3 ч, $P/\tau = 10$ МПа/5 ч, $P/\tau = 20$ МПа/6 ч сопровождается увеличением содержания абсолютно всех обсуждаемых компонент чайного сырья. При увеличении длительности

процедуры предварительной обработки чайного сырья с 3-х до 6 часов для подавляющего большинства исследованных минералов и солей наблюдается увеличение их содержания в напитке, но лишь в том случае, когда обработка проводится при 50°C. Для чайных листьев, обработанных при 35°C, подобная тенденция не установлена. Зафиксированы и оценены методом ИК-Фурье спектроскопии поглощения структурные изменения в чайных листьях, подвергнутых обработке в среде сверхкритического диоксида углерода (статический режим). Выявлено смещение полосы поглощения кофеина в чайном листе и снижение интенсивности этой полосы для образцов, прошедших эту обработку. Предварительная обработка чайного сырья в динамическом режиме (СК-CO₂-циркуляция) существенно влияет на итоговое содержание обсуждаемых минералов и солей в чайном напитке.

Список литературы

1. Tnuong Nam Hung, Фахреев А.К., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Усманов Р.А., Амирханов Д.Г., Яруллин Р.С. Использование сверхкритического диоксида углерода для улучшения потребительских свойств и экономических показателей производства зеленого вьетнамского чая // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2008. Т.3. №2, С.7-19.
2. Shamsetdinov F.N., Yarullin L.Yu., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Zaripov Z.I, Remizov A.B., Kolyadko I.M., Nikitin V.G., Fakhreev A.K., Kamalova D.I. Effect of treatment in supercritical CO₂ on the composition and structure of tea leaf and cellulose. Russian Journal of Physical Chemistry 2011; 5; 7: 1167-1172.
3. Truong N.H. Gumerov F., Gabitov F., Usmanov R., Hairutdinov V., Le Neindre B. Improvement of the water brewing of Vietnamese green tea by pretreatment with supercritical carbon dioxide. J. of Supercritical Fluids 2012; 62: 73-78.
4. Ksibi H., Moussa A.B., Vaccar M. Powder structure transition under the recrystallization conditions in the RESS process. Chem.Eng.Technol. 2006; 29; 7: 868-874.
5. Гильмутдинов И.М., Сабирзянов А.Н., Гумеров Ф.М. Влияние плотности растворителя и геометрии канала на морфологию и размер получаемых

микрочастиц в процессе быстрого расширения сверхкритического раствора // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2008. Т.3. №1, С.43-49

6. Gilmutdinov I.M., Khairutdinov V.F., Kuznetsova I.V., Mukhamadiev A.A., Gabitov F.R., Gumerov F.M., Sabirzyanov A.N. The Dispersion of Polymeric Materials with the Use of Supercritical Fluids. Russian Journal of Physical Chemistry В 2009; 3; 8: 1145–1153.

7. Зелепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В. Использование сверхкритических флюидов для нано- и микро- диспергирования фармакопейных субстанций // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2008, Т 3, №1, С. 5-23.

**THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF THE TEA LEAVES,
PROCESSED IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE**

Yarullin L.Y.¹, Gumerov F.M.¹, Truong Nam Hung², Zaripov Z.I.¹, Gabitov F.R.¹

¹*Department of General Chemical Technology, Kazan National Research Technological University, Kazan*

²*Hanoi Electric Power University, Hanoi, Vietnam*

yarul.lenar@gmail.com

In the example of a commercial sample of China and Vietnam green teas and demonstrated the possibility offered pretreatment procedure tea leaves that enhance Extractable including caffeine in the aqueous phase at the preparation stage of the beverage, and provide more complete utilization of the biological potential of the feedstock. The conditions to minimize the effect of SC-CO₂-extraction ash minerals and bioactive components of tea leaves in the implementation of the above-noted procedures. The results of studies of the effect of CO₂ supercritical parameters during pre-treatment on the structure and phase state of one of the leaf tea ingredients (caffeine), the structure of the leaves of green Chinese tea and the elemental composition of the tea leaves. It is found that pre-4-hour circulation of carbon dioxide through the extractor with the feedstock at $T = 333.15 \text{ K}$ and $P = 10 \text{ MPa}$ allows an increase in yield of caffeine on the aqueous phase of the beverage preparation step to 25%. Analysis of changes in the target component is extractable with brewing tea beverage by isolines (P , T , τ) indicates the presence of a causal link between the structural changes in the tea leaf. In particular, the increase in temperature of 35°C to 50°C for the conditions of $P/T = 10 \text{ MPa}/3 \text{ hours}$, $P/T = 10 \text{ MPa}/5 \text{ hours}$, $P/T = 20 \text{ MPa}/6 \text{ hours}$ accompanied by an increase in the content of absolutely all discussed components of tea raw materials. By increasing the duration of the pretreatment procedure of tea material with 3 to 6 hours for the vast majority of the minerals and salts tested, an increase of their content in the beverage, but only in the case where the treatment is carried out at 50°C. For leaf tea, treated at 35°C, this tendency is not established. Recorded and evaluated by FTIR absorption spectroscopy in the structural changes of tea leaves subjected to treatment in supercritical carbon dioxide

(static regime). Revealed shift of the absorption bands of caffeine in the tea leaves, and reducing the intensity of the sample strips that have passed this treatment. Pretreatment of raw tea in dynamic mode (SC-CO₂-circulation) significantly affects the final content of minerals and salts discussed in the tea beverage.

Literature

1. Truong N.H., Fakhreev A.K., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Usmanov R.A., Amirkhanov D.G., Yarullin R.S. The implementation of supercritical carbon dioxide in order to improve consumer properties and the economic factors of Vietnamese green tea production, *Supercritical Fluids. Theory and practice* **2008**; 3; 2: 7-19.
2. Shamsetdinov F.N., Yarullin L.Yu., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Zaripov Z.I., Remizov A.B., Kolyadko I.M., Nikitin V.G., Fakhreev A.K., Kamalova D.I. Effect of treatment in supercritical CO₂ on the composition and structure of tea leaf and cellulose. *Russian Journal of Physical Chemistry* **2011**; 5; 7: 1167-1172.
3. Truong N.H. Gumerov F., Gabitov F., Usmanov R., Hairutdinov V., Le Neindre B. Improvement of the water brewing of Vietnamese green tea by pretreatment with supercritical carbon dioxide. *J. of Supercritical Fluids* **2012**; 62: 73-78.
4. Ksibi H., Moussa A.B., Baccar M. Powder structure transition under the recrystallization conditions in the RESS process. *Chem.Eng.Technol.* **2006**; 29; 7: 868-874.
5. Gilmutdinov I.M., Sabirzyanov A.N., Gumerov F.M. The effect of solvent's density and channel's geometry on the morphology and size of the obtained micro-particles in the process of rapid expansion of the supercritical solution. *Supercritical Fluids. Theory and practice* **2008**; 3; 1: 43-49.
6. Gilmutdinov I.M., Khairutdinov V.F., Kuznetsova I.V., Mukhamadiev A.A., Gabitov F.R., Gumerov F.M., Sabirzyanov A.N. The Dispersion of Polymeric Materials with the Use of Supercritical Fluids. *Russian Journal of Physical Chemistry B* **2009**; 3; 8: 1145–1153.
7. Zelepugin D.Yu., Til'kunova N.A., Chernishova I.V. The use of supercritical fluids for nano- and microforms of pharmaceutical substances. *Supercritical fluids. Theory and practice* **2008**; 3; 1: 5-23.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БИТУМИНОЗНЫХ ПОРОД С
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМИ, В ТОМ ЧИСЛЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМИ
РАСТВОРАМИ: ЭКСПЕРИМЕНТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФЛЮИДНЫХ
ВКЛЮЧЕНИЙ**

Балицкий В.С., Бондаренко Г.В., Балицкая Л.В., Голунова М.А.

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

balvlad@iem.ac.ru

Осуществлены опыты по автоклавной обработке битуминозных пород Западной Сибири и Волго-Уральской нефтегазовой провинции с водными, в том числе сверхкритическими растворами при температурах до 600°C и давлениях до 150 МПа. Одновременно в тех же автоклавах выращивали кристаллы кварца с многочисленными флюидными включениями (рис. 1). Это, в отличие от обычного аквапиролиза, позволяло не только оценивать потенциальную нефтегазоносность пород, но и наблюдать *in situ* за изменением фазового состава и состояния генерируемого нефтегазового флюида.

В результате установлено, что битуминозные породы указанных регионов являются нефтегазоносными: доля нефти в них составляет 450–500 мл на 1 кг породы. В синтетических флюидных включениях в кварце, сформированных при 320/350°C и 50–80 МПа, присутствуют, как правило, четыре фазы: водная (L1) и нефтяная (L2), газовая (G), в основном метановая, и твердая, битумная (SB). Объемные соотношения фаз в одновременно образованных включениях подвержены резким колебаниям. Это указывает на гетерогенное состояние флюида в процессе захвата включений. Однако уже в интервале 310–330°C, как свидетельствует термометрия включений, в них исчезает газовая фаза с переходом флюида в жидкое двухфазное (L1+L2) состояние. И только при 370–400°C (т.е. в субкритической и сверхкритической областях) происходит полное растворение нефти в водной фазе с достижением полной гомогенизации флюида. Охлаждение включений до комнатной температуры приводит к последовательному появлению исчезнувших фаз в обратном порядке. Твердые битумы при этом сохраняются в неизменном виде.

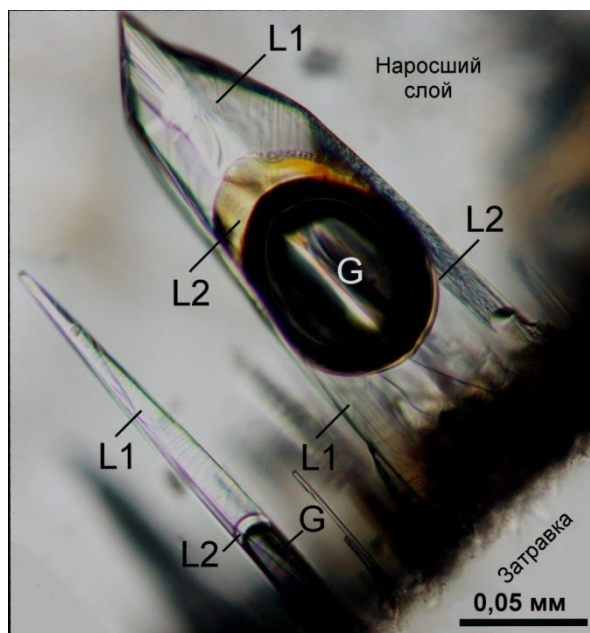


Рис. 1 Типичное многофазное водно-углеводородное включение в кварце, выращенном в процессе водно-углеводородного взаимодействия при температуре 400°C и давлении 120 МПа. Фазы: L1-водная, L2-нефтяная, G-газовая, в основном метановая.

INTERACTION OF BITUMINOUS ROCKS WITH HYDROTHERMAL SOLUTIONS: AN EXPERIMENT USING FLUID INCLUSIONS

Balitsky V.S., Bondarenko G.V., Balitskaya L.V., Golunova M.A.

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka

balvlad@iem.ac.ru

Experiments have been carried out on the interaction of aqueous solutions with bituminous rocks of Western Siberia and Volga-Ural oil and gas region at temperatures of 240 – 600 °C and pressures up to 150 MPa using previously developed methods [1-5]. At the same time, quartz crystals with numerous fluid inclusions were grown in the same autoclaves. This, unlike ordinary aquapetrolysis, allowed not only to estimate the potential petroleum potential of rocks, but also to observe in-situ the change in the phase composition and the state of the generated oil and gas fluid over a wide range of temperatures (25-400 °C) and pressures (90-100 MPa). In particular, it was found that the specified parent rocks are oil- and gas bearing: the share of oil in one kilogram of such rocks reaches 400-700 ml. In synthetic fluid inclusions in quartz, there are usually water, oil, gas, mainly methane, and solid (bitumen) phases. The volume relationships of the phases in the simultaneously formed inclusions are subject to sharp fluctuations. This indicates a heterogeneous state of the fluid during the capture of the inclusions. According to the thermometry, in the interval 310-330 °C, the gas phase disappears in the inclusions with the transition of the fluid into the liquid two-phase (petroleum-water) state. But already in the sub- and supercritical conditions (temperatures 370-400 °C, pressure 120-150 MPa), raw oil is dissolved in the aqueous phase with the achievement of complete homogenization of the fluid. Cooling the inclusions to room temperature leads to the sequential appearance of the disappearing phases in the reverse order. Solid bitumen remain unchanged.

In general, the studies have once again demonstrated the effectiveness of the use of synthetic fluid inclusions to establish the oil and gas potential of bituminous strata and to elucidate the phase composition and the state of hydrocarbons at great depths.

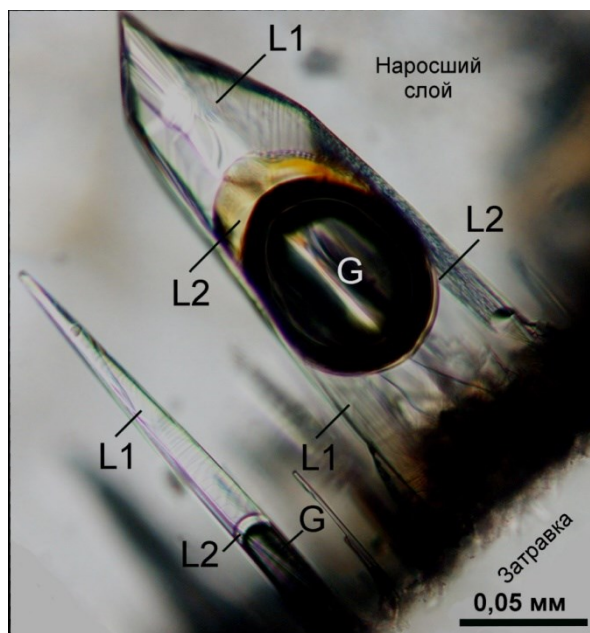


Fig. 1 Typical multiphase water-hydrocarbon inclusion in quartz grown in the process of water-hydrocarbon interaction at a temperature of 400°C and a pressure of 120 MPa. Phases: L1- aqueous, L2-oil, G- gaseous, methane mainly.

**ВЛИЯНИЕ ОТНОШЕНИЯ Si/Al НА СВОЙСТВА
АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

Шалыгин А.С., Кожевников И.В., Пахарукова В.П., Герасимов Е.Ю.,
Мартьянов О.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

shas@catalysis.ru

Основными характеристичными свойствами аэрогелей являются их низкая плотность и теплопроводность, высокая пористость и удельная площадь поверхности. В принципе получить аэрогели можно из любых оксидов или их смесей. Известно, что алюмосиликатные аэрогели демонстрируют высокий потенциал в качестве сорбентов, высокотемпературных изоляторов, компонентов стекла и керамики, катализаторов и их носителей. Отношение Si/Al является ключевым параметром кислотно-основных, структурных, текстурных и, следовательно, каталитических свойств аморфных кристаллических (микро- и мезопористых) алюмосиликатов. Мы исследовали закономерности изменения структурных и текстурных характеристик аэрогелей Al–Si с дозированным увеличением в них содержания алюминия.

Все аэрогели были получены золь-гель методом в два этапа из предварительного гидролизованного тетраэтоксисилана (TEOS) и стабилизированного ацетилацетоном изопропоксида алюминия $Al(iPrO)_3$ в кислой среде ($pH = 2$). Заключительное гелирование полученных золь проводилось в присутствии водного аммиака. Гели сушили в среде сверхкритического изопропанола. Содержание алюминия в аэрогелях варьировалось от 2 до 90 моль.%. Синтезированные аэрогели исследовались методами низкотемпературной адсорбции азота, гелиевой пикнометрии, РФА, ПЭМ, ЯМР на ядрах ^{27}Al и ^{29}Si , кислотность определялась методом FTIR по адсорбции CO.

Установлено, что изменение соотношения Si/Al влияет на удельную площадь поверхности, средний объем и средний диаметр пор, а также на распределение

пор по размерам, размер и морфологию частиц и координацию атомов Al и Si. С увеличением концентрации алюминия в аэрогеле значения удельной площади поверхности, объема пор и размера пор проходят через минимум при 20 моль.% алюминия. Согласно данным ЯМР, в аэрогелях с содержанием алюминия ≤ 20 моль.% имеются только тетраэдрически координированные атомы алюминия. В аэрогелях с содержанием алюминия ≥ 50 моль.% появляются октаэдрически координированные атомы алюминия. По данным FTIR адсорбированного CO, содержание кислотных центров Бренстеда (БКЦ) и слабых кислотных центров Льюиса (ЛКЦ) увеличивается, содержание сильных ЛКЦ снижается, а отношение БКЦ/ЛКЦ уменьшается с увеличением концентрации алюминия.

По данным ПЭМ и РФА сферические частицы заменяются на пластинчатые с увеличением содержания алюминия. Алюминий помогает увеличить размер частиц и усилить взаимодействия между частицами, ведущими к агрегации частиц, что связано с уменьшением удельной площади поверхности и объема пор. Дальнейшее увеличение концентрации алюминия приводит к образованию фазы псевдобемита. В свою очередь, слои псевдобемита (или пластины) играют роль антиблокировочного агента для аморфных сферических частиц. Это приводит к увеличению удельной площади поверхности аэрогеля и объема пор и, по-видимому, способствует появлению пор определенного размера. На рентгенограммах наблюдается анизотропное уширение пиков. Моделирование рентгенограмм подтверждает форму пластинок кристаллитов псевдобемита. Параметры морфологии сохраняются при переходе фазы псевдобемита в оксид алюминия. Полученные данные позволили сделать вывод о том, что термическая стабильность аэрогеля Al–Si зависит от соотношения Si/Al и локальной структуры аэрогеля.

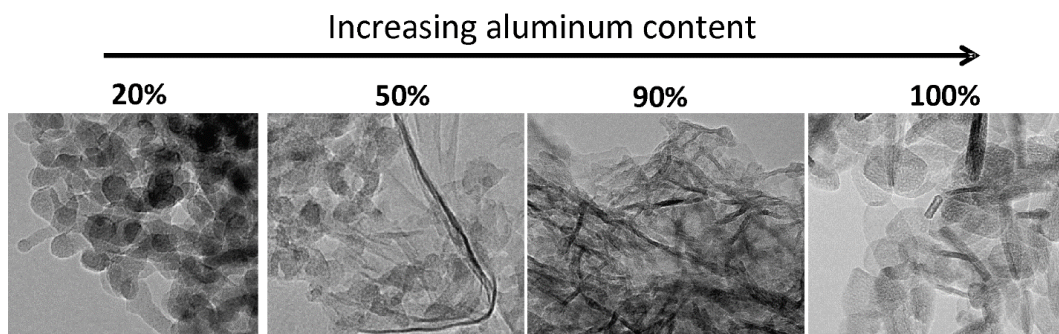


Рис. 1. ПЭМ микрофотографии Al–Si аэрогелей: зависимость морфологии частиц от содержания алюминия.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0001)

Список литературы

1. V.P. Pakharukova, A.S. Shalygin, E.Y. Gerasimov, S.V. Tsybulya, O.N. Martyanov, J Solid State Chemistry 233 (2016) 294–302.
2. V.P. Pakharukova, D.A. Yatsenko, E.Y. Gerasimov, A.S. Shalygin, O.N. Martyanov, S.V. Tsybulya, J Solid State Chemistry 246 (2017) 284–292.

EFFECT OF THE Si/Al RATIO ON PROPERTIES OF ALUMINOSILICATE AEROGELS SYNTHESIZED USING SOL-GEL METHOD

Shalygin A.S., Kozhevnikov I.V., Pakharukova V.P., Gerasimov E.Y.,

Martyanov O.N.

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk

shas@catalysis.ru

The main properties of aerogel are low density, low thermal conductivity, high porosity and specific surface area. In principle, aerogels can be prepared from any oxides and their mixtures. The aluminosilicate aerogels demonstrate a high potential as high temperature insulators, sorbents, glass and ceramics components, catalysts and their supports. Si/Al ratio is a key parameter of acid-base, structural, textural and, consequently, catalytic properties of amorphous crystalline (micro- and mesoporous) aluminosilicates. We have investigated the regularities in changes of the structural and textural characteristics of Al-Si aerogels with gradual increase of aluminum content.

Here we report the synthesis of aluminosilicate aerogels with a different Al content varying from 2 to 90 mol %. The aerogels were prepared via sol-gel method in two stages using prehydrolysis of tetraethoxysilane (TEOS) and aluminum isopropoxide $\text{Al}(\text{iPrO})_3$ stabilized by acetylacetone in acid medium (pH = 2) and gelation of the obtained Al-Si sols in the presence of ammonia. The gels were dried in supercritical isopropanol. The Al-Si aerogels were characterized by nitrogen adsorption, helium pycnometry, XRD, acidity measurement by FTIR CO adsorption, TEM, and ^{27}Al , ^{29}Si MAS NMR techniques.

The variation of Si/Al ratio affects specific surface area, average volume and mean diameter of pores, as well as pore size distribution, size and morphology of particles, and coordination of Al and Si atoms. With the increase of aluminum concentration the values of specific surface area, pore volume and pore size pass through a minimum at 20 mol % of aluminum. According to MAS NMR data there are only tetrahedrally coordinated aluminum atoms in aerogels with the aluminum contents ≤ 20 mol%, the octahedrally coordinated aluminum atoms appear in aerogels with

aluminum content ≥ 50 mol%. According to the acidity data the content of Brønsted acid sites (BAS) and weak Lewis acid sites (LAS) increases, content of strong LAS decreases and the ratio of BAS/LAS decreases with the increase of aluminum concentration.

According to TEM and XRD data, spherical particles are replaced by lamellar ones with the increase of aluminum content. Aluminum helps to increase the particle size and enhance interparticle interactions leading to the particle agglomeration, which is associated with a decrease of specific surface area and pore volume. Further increase of aluminum concentration leads to formation of pseudoboehmite phase. In turn, the pseudoboehmite layers (or plates) play the role of antiblocking agent for the amorphous spherical particles. This leads to an increase of the aerogel specific surface area and pore volume and apparently contributes to the appearance of pores of a particular size. The XRD patterns featured anisotropic broadening of peaks. The simulation of XRD patterns evidenced a plate shape of pseudoboehmite crystallites. The morphology parameters are preserved at topotactic transition of the pseudoboehmite to alumina phase. The data obtained allowed to conclude that the thermal stability of Al-Si aerogel depends on the Si/Al ratio and the local structure of aerogel.

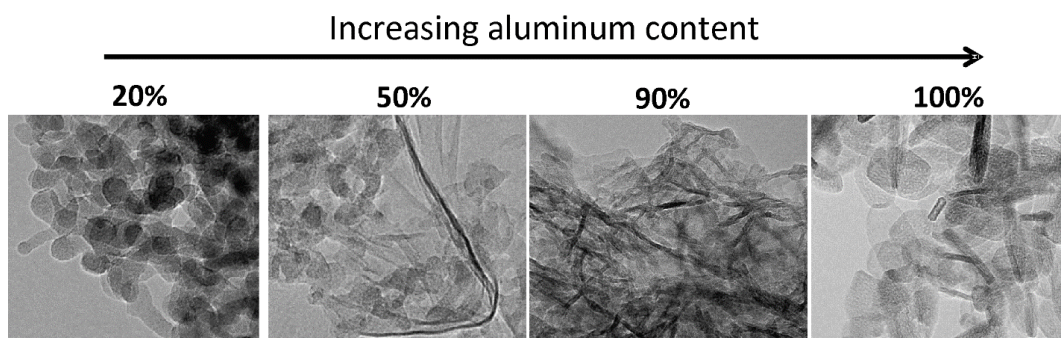


Fig. 1. TEM images of Al-Si aerogels: morphology of particles depending on the aluminum content.

Acknowledgements

This work was conducted within the framework of budget project No. 0303-2016-0001 for Boreskov Institute of Catalysis.

References

1. V.P. Pakharukova, A.S. Shalygin, E.Y. Gerasimov, S.V. Tsybulya, O.N. Martyanov, *J Solid State Chemistry* 233 (2016) 294–302.
2. V.P. Pakharukova, D.A. Yatsenko, E.Y. Gerasimov, A.S. Shalygin, O.N. Martyanov, S.V. Tsybulya, *J Solid State Chemistry* 246 (2017) 284–292.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА
МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРОШКА И ЕГО ЗАВИСИМОСТИ
ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННОЙ
МИКРОСКОПИИ**

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

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Ivakin@kge.msu.ru

Формирование кристаллов в гидротермальной или термопаровой среде во многих случаях приводит к образованию порошка микрокристаллов с характерными для данных условий обликом и размером частиц. В этом случае анализ электронно-микроскопических изображений (СЭМ фотографий) позволяет установить зависимость характеристик дисперсного состава от условий синтеза порошка. Для анализа используются СЭМ фотографии различных мест тонкого слоя порошка. На СЭМ изображениях измеряются диаметры от 1000 до 10000 кристаллов. Полученные данные дают общий средний размер подсчитанных частиц, а также представляются в виде гистограммы распределения числа частиц по интервалам равномерного разбиения всего диапазона измеренных размеров. Затем при делении на общее число измеренных частиц гистограмма преобразуется в зависимость средней плотности вероятности нахождения частицы на интервале разбиения от размера на середине интервала. Далее методом компьютерной деконволюции определяется число и характеристики непрерывных функций, сумма которых оптимально описывает зависимость средней плотности вероятности от размера частиц. Распределение описывается одной или несколькими логнормальными функциями. Из трёх параметров каждой функции один описывает средний размер частиц, другой пропорционален числу частиц, третий характеризует ширину распределения, которая зависит от однородности формы частиц. В простроенном суммарном непрерывном полимодальном распределении каждая составляющая функция описывает отдельный модуль с установленными характеристиками среднего размера, числа частиц и их однородности. Этим модулям придаётся физический смысл фракций, составляющих

синтезированный полидисперсный порошок. Изменение условий формирования частиц позволяет наблюдать эволюцию фракций, установить зависимость характеристик каждой фракции от параметров превращения и сделать выводы о механизме и маршрутах происходящих процессов.

Описанный метод анализа размеров частиц изложен в [1] и использован при исследовании фракционного состава галлата цинка и титаната бария, образующихся при взаимодействии соответственно оксида цинка с оксигидроксидом галлия [1] и оксида бария с диоксидом титана в гидротермальных условиях [2]; изменений дисперсности оксида цинка при рекристаллизации в водной среде [1, 3]; зависимости фракционного состава алюмомагниевого шпинели от концентрации активатора при синтезе в процессе термопаровой обработки смеси бемита и оксида магния [4]; механизма образования разных фракций мелкокристаллического $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при разложении $\gamma\text{-AlOOH}$ в среде сверхкритического водного флюида [5].

Список литературы

[1] Ивакин Ю.Д. Определение распределения по размерам кристаллов мелкокристаллических оксидов методом анализа электронно-микроскопических изображений.

URL:http://istina.msu.ru/media/courses/courseteaching/82e/1c8/22276967/Zadacha_2016.pdf

[2] Kholodkova A.A., Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Muravieva G.P., Tyablikov A.S. Crystalline barium titanate synthesized in sub- and supercritical water. J. Supercritical Fluids. V. 117. November 2016. P. 194.

[3] Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Муравьёва Г.П. Формирование мелкокристаллического оксида цинка при термопаровой обработке. Тезисы докладов, настоящий сборник

[4] Ивакин Ю.Д. Исследование дисперсности мелкокристаллических оксидов при изучении механизма зарождения и роста их кристаллов.

URL: <http://istina.msu.ru/achievements/print/15037764/>

[5] Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Муравьёва Г.П. Индуцированное формирование кристаллов корунда в сверхкритическом водном флюиде. Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2014. Т. 9. № 3. С. 36.

**DISPERSION COMPOSITION OF FINE-CRYSTALLINE POWDER AND
ITS DEPENDENCE ON THE SYNTHESIS CONDITIONS DETERMINED BY
ELECTRON MICROSCOPY**

Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Kholodkova A.A.

Chemistry department of Lomonosov Moscow State University, Moscow

Ivakin@kge.msu.ru

The formation of crystals in hydrothermal or thermovaporous medium in many cases leads to the formation of microcrystals with characteristic shape and powder particle size. In this case, the analysis of scanning electron microscopic images (SEM images) allows estimation of the dependence of disperse powder characteristics on synthesis conditions. The analysis utilizes SEM images of several areas of thin layer of a powder. The diameters of 1,000-10,000 crystals are measured in SEM images. The resulting data provides an overall average particle size and is used to construct a size distribution histogram. The histogram includes a whole range of the measured crystal sizes uniformly divided into intervals and shows the number of crystals corresponding to each interval. Then the number of crystals in each interval is divided by the total number of counted particles. This way the histogram is transformed into the dependence of average probability density of a particles appearance in each interval grouping on the particle size in the middle of the interval. Further, a computer deconvolution method is applied to determine the number and the characteristics of continuous functions whose sum optimally describes the dependence of the average probability density on the particle size. The distribution is described by one or more log-normal functions. Among the three parameters of each function, the first describes the average particle size, the second is proportional to the number of particles, and the third characterizes the distribution width which depends on the particle shape uniformity. Each function of the total continuous multimodal distribution describes a separate module with the determined characteristics of the average size of the particles and their homogeneity. The physical meaning attributed to these modules is the fractions of the synthesized polydisperse powder. The change of particles formation conditions allows observing the evolution of the factions,

determine the dependence on the transformation parameters of the characteristics of the each fraction and drawing conclusions about the mechanism and routes of the process.

The method of particle size analysis presented here was earlier described in [1]. It was used in the study of the fractional composition of the zinc gallate and barium titanate synthesized under hydrothermal conditions by the reaction of zinc oxide with gallium oxyhydroxide [1], and barium oxide with titanium dioxide [2], respectively; in the study of the changes in disperse composition of zinc oxide during its recrystallization in an aqueous medium [1, 3]; in the study of dependence of aluminum-magnesium spinel in fractional composition on concentration of activator in the synthesis process under thermovaporous treatment of the mixture of boehmite and magnesium oxide [4]; in the study of the formation mechanism of various fractions in fine-crystalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ during the decomposition of $\gamma\text{-AlOOH}$ in supercritical water fluid [5].

[1] Ivakin Yu.D. Determination of the size distribution of the crystals fine-crystalline oxides by analyzing electron microscopic images. URL: http://istina.msu.ru/media/courses/courseteaching/82e/1c8/22276967/Zadacha_2016.pdf

[2] Kholodkova A.A., Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Muravieva G.P., Tyablikov A.S. Crystalline barium titanate synthesized in sub- and supercritical water. *J. Supercritical Fluids*. V. 117. November 2016. P. 194.

[3] Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Muravieva G.P. Formation of fine-crystalline zinc oxide during thermovaporous treatment. Abstracts, present collection.

[4] Ivakin Yu.D. Investigation of the fine-crystalline oxides dispersity at the study of the mechanism of nucleation and crystal growth.

URL: <http://istina.msu.ru/achievements/print/15037764/>

[5] Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Muravieva G.P. Induced Formation of Corundum Crystals in Supercritical Water Fluid. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2015. Vol. 9. No. 7. P. 1082.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ КОРНЕЙ СОЛОДКИ ГОЛОЙ

Платонов И.А.¹, Павлова Л.В.¹, Никитченко Н.В.²

¹*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара*

²*Самарский государственный технический университет, Самара*

lora-pavlova@mail.ru

Глицирризиновая кислота (ГК), получаемая только из корней солодки, на сегодняшний день является ценной субстанцией для производства противовирусных, иммуномодулирующих препаратов.

От производителей поступают предложения в разработке метода извлечения ГК из корней солодки посредством динамической докритической экстракции водой. Взяв во внимание данные предыдущих исследований [1], была проведена экстракция докритической водой при температурах 120, 150 и 170°C и давлении 5 МПа водой и 1 и 3% раствором аммиака в воде. Также проведена оценка влияния скорости экстрагента на извлечение ГК.

Установлено, что максимальное извлечение ГК (2,7%) при экстракции водой в динамических условиях происходит при температуре 120°C и скорости потока экстрагента 1,2 мл/мин. При увеличении температуры извлечения до 170°C количество ГК уменьшается, при этом закономерно увеличивается масса нерастворимых в горячей воде веществ. Данный параметр является лимитирующим, т.к. ограничивается ГОСТ 22840-77. При динамическом режиме извлечения скорость потока экстрагента оказывает значительное влияние на извлечение ГК – при увеличении скорости потока количество ГК при температуре процесса 120°C уменьшается, а при температурах 150 и 170°C возрастает. Экстракция 3% раствором аммиака позволяет извлечь почти в 2 раза больше ГК (4,7%) при температуре 150°C и скорости потока экстрагента 1,2 мл/мин. Готовые экстракты не имеют запаха аммиака.

Полученные результаты показывают, что для получения требуемого ГОСТом 22840-77 содержания ГК в густом экстракте не менее 18%, полученные экстракты необходимо упарить в 7 и 4 раза соответственно.

1. Тихомирова К.С. и др. Сверхкритические флюиды: теория и практика. Т.3, № 3. 2008.

EXTRACTION OF GLYCYRRHIZIC ACID FROM THE LICORICE ROOTS

Platonov I.A.¹, Pavlova L.V.¹, Nikitchenko N.V.²

¹*Samara University, Samara*

²*Samara State Technical University, Samara*

lora-pavlova@mail.ru

Glycyrrhizic acid derived from the licorice roots is a valuable substance for the production of antiviral, immunomodulating drugs.

Manufacturers of these drugs are requesting to develop a method for extracting glycyrrhizic acid from licorice roots by using dynamic subcritical water extraction. Having examined the available studies [1], we carried out extraction with subcritical water at temperatures of 120, 150 and 170°C and 5 MPa and also by using extractant consist 1 and 3 per cent ammonia in water. An effect of the extractant speed on the extraction of glycyrrhizic acid was also studied.

The maximum extraction of glycyrrhizic acid (2.7%) was observed in water extracts, which obtained by dynamic conditions at 120°C temperature and an extractant flow rate of 1.2 ml / min. As the extraction temperature is increased to 170°C, the quantity of glycyrrhizic acid decreases, and the mass of the insoluble substances in the hot water increases.

This parameter is limited by GOST 22840-77. The velocity of extractant flow in the dynamic extraction has a significant effect on glycyrrhizic acid extraction. As the flow rate increases, the quantity of glycyrrhizic acid decreases at 120°C temperature of a process, and increases at temperatures of 150 and 170°C. Extraction by 3% ammonia solution at a 150°C temperature and an extractant flow rate of 1.2 ml / min allows to extract of glycyrrhizic acid almost 2 times more. It amount 4.7%. Finished extracts don't have the ammonia smell.

The obtained results show that the extracts are required to be evaporated 7 and 4 times, respectively, in order to obtain not less than 18% glycyrrhizic acid.

1. Tikhomirova K.S. Supercritical fluids: theory and practice. T.3, No. 3. 2008. pp.71-74.

ПРОМЫШЛЕННО РЕАЛИЗОВАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КВАРЦА И КОРУНДА В ВОДНОМ ФЛЮИДЕ

Панасюк Г.П.¹, Данчевская М.Н.²

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

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

panasyuk@igic.ras.ru

В докладе будут представлены научные основы технологии получения мелкокристаллического кварца и корунда с использованием сверхкритического водного флюида, разработанные в Институте общей и неорганической химии РАН и на Химическом факультете МГУ.

Технология мелкокристаллического кварца была реализована на заводе «Кристалл» (г. Южноуральск). В качестве исходного сырья использовался промышленно производимый аморфный кремнезем. Обработка исходного сырья проводилась в автоклаве в водном флюиде при температуре выше критической. В результате был получен мелкокристаллический кварц с размером кристаллов 100 - 500 мкм пригодный для наплава кварцевого стекла методами вакуумной и роторной плавки. Кварцевое стекло из синтезированного мелкокристаллического кварца было наплавлено в промышленных печах на заводе Технического стекла (г. Гусь-Хрустальный) методом вакуумной плавки и в г. Ильменау (ГДР) на предприятии «VEB Kombinat für Technisches Glas» методом роторной плавки. Полученное стекло, удовлетворяло требованиям оптической и электронной промышленности. В ИОНХ и МГУ была создана технология получения мелкокристаллического корунда в широком диапазоне размеров кристаллов: от 0,40 до 40 микрон. В качестве сырья использовался промышленный гидроксид алюминия (гидраргиллит). Технология заключалась в обработке исходного материала в водном флюиде при температуре более 400°C. В процессе обработки происходила дополнительная очистка исходного материала, что позволяло получать порошки корунда с содержанием основного вещества на уровне 99,995 %, которые являются исходным сырьем для тигельных методов

получения лейкосапфира. Технология была реализована на пилотном участке в ФРГ (фирма «Микрокристалл», г. Хемниц) и в рамках проекта МНТЦ компанией «Sawyer Technical Materials», LLC (www.SawyerLLC.com), которая сейчас успешно выпускает корунд по этой технологии.

INDUSTRIALLY REALIZED TECHNOLOGIES OF QUARTZ AND CORUNDUM

Panasyuk G.P.¹, Danchevskaya M.N.²

¹*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow*

²*Lomonosov Moscow State University, Moscow*

panasyuk@igic.ras.ru

This report presents the scientific basis of the fine-crystalline quartz and corundum production technology by applying the supercritical water fluid. The method was developed at Institute of the General and Inorganic Chemistry of RAS (IGIC RAS) and at Chemical faculty of Lomonosov Moscow State University (MSU). The technologies of fine-crystalline quartz production has been realized on the plant «Kristall» (Yuzhnouralsk, Chelyabinsk Oblast, Russia). The commercial amorphous silicon dioxide was used as raw material. The treatment of initial raw material was carried out in the autoclave in a water fluid media at a temperature above critical. Fine-crystalline quartz with a size of crystals of 100 – 500 microns suitable for a quartz glass production by the vacuum melting as well as rotor melting techniques has been obtained as a result of the process. The quartz glass from such derived fine-crystalline quartz was produced in industrial furnaces on the Technical Glass Plant (Gus-Khrustalny, Vladimir Oblast, Russia) by the vacuum melting and on «VEB Kombinat für Technisches Glas» (Ilmenau, DDR) by the rotor melting method. Manufactured glasses complied with the both optical and electronic industries requirements.

In IGIC RAS and MSU the technology of fine-crystalline corundum in the wide range of the sizes of crystals (from 0.40 to 40 microns) has been created. The raw material was the commercial hydroxide of aluminum (hydrargillite). The technology consisted in the treatment of initial material in a water fluid media at a temperature more than 400°C. In the course of treatment there was an additional purification of initial material, that allowed to create the corundum powders with the purity at the level of 99,995%, which are the initial raw material for the leucosapphire producing. The technology was realized on the pilot facility («Mikrokristall», Chemnitz,

Germany) and within the MNTC project on the company «Sawyer Technical Materials», LLC (www.SawyerLLC.com) which now successfully produces corundum by this technology.

**ПЕРЕХОД «КЛУБОК – ГЛОБУЛА» В ИМПУЛЬСНОЙ СТРУЕ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА.**

Татаренко К.А., Лазарев А.В.

Химический факультет МГУ, Москва

kiratatarenko@yandex.ru

Исследования и разработки в области технологии микрокапсулирования в значительной степени посвящены полимерным микрокапсулам, получаемым с использованием сверхкритического диоксида углерода [1]. Основой процесса микрокапсулирования является коллапс полимерной молекулы в переходе «клубок-глобула». Импульсные газодинамические струи являются удобным инструментом для изучения этого перехода. Конечной целью определения параметров перехода «клубок-глобула» является нахождение зависимости температуры перехода T_{θ} (температура Флори) от концентрации нон-сольвента.

Для определения положения точки перехода в экспериментах с импульсными струями был использован следующий подход: при фиксированных начальных температуре и концентрации нон-сольвента в сопле менялось расстояние \bar{l} от его среза до мишени вплоть до визуального (электронно-микроскопического) определения на ней момента перехода. Напыление производилось в фоновом газе (гелий). В эксперименте использовалась суспензия наночастиц TiO_2 (2.2% вес.) в растворе PEG 8000 (0.3% вес.) в сверхкритическом CO_2 с добавлением для повышения растворимости полимера этанола (нон-сольвент). Авторами предложенной методики RESS-N [2] такая композиция рассматривалась как основа технологического синтеза микрокапсулированных медицинских препаратов.

Определение положения точки перехода «клубок-глобула» было выполнено для ряда значений начальных температур и концентраций нон-сольвента при разных давлениях фонового газа в камере напуска (пример – рис.1). При этом коллапс наблюдался на существенно больших расстояниях от среза сопла, чем

в случае напыления в вакууме. С ростом давления фонового газа это расстояние увеличивается.

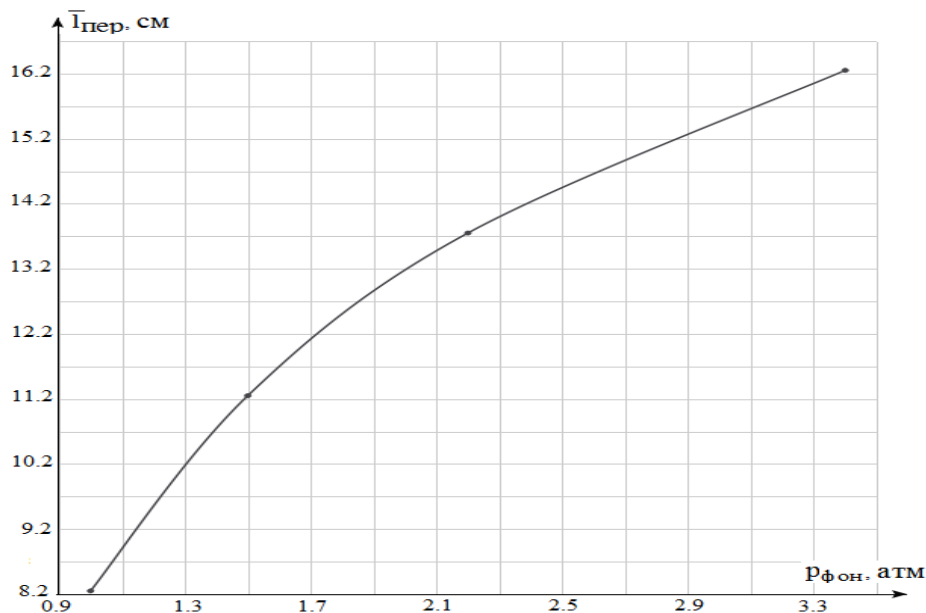


Рис. 1. Зависимость положения точки перехода «клубок-глобула» от давления фонового газа (гелий) для начальных концентрации нон-солювента 54.2 % вес., давления 80 атм и температуры 90°C.

При еще большем удалении от среза сопла наблюдался обратный переход - «глобула-клубок». Таким образом, получение капсул максимальной плотности (глобулярная конформация) и с максимальным содержанием активного вещества (диоксид титана) возможно только в определенных узких интервалах расстояний от среза сопла, определяемых начальными условиями в реакторе и давлением фонового газа.

1. *Benita S.* Microencapsulation: Methods and Industrial Applications. N.-Y.: Marcel Dekker Inc., 1996.

2. *Matsuyama K., Mishima K., Hayashi K.-I., Ishikawa H., Matsuyama H., Harada T.* J. Appl. Polymer Sci. 2003. V. 89. P.742.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, проект 16-08-00576-а.

**"COIL – GLOBULE" TRANSITION IN A PULSE JET OF SUPERCRITICAL
CARBON DIOXIDE.**

Tatarenko K.A., Lazarev A.V.

Moscow State University, Chemistry Department, Moscow

kiratatarenko@yandex.ru

Research and development in the field of microencapsulation technology is largely devoted to the polymeric microcapsules prepared using supercritical carbon dioxide [1]. Basis of microencapsulation - the collapse of the polymer molecule in the transition "coil-globule" - is a convenient object of study by means of pulsed gasdynamical jets. The ultimate goal of determining the parameters of the transition "coil-globule" is finding the dependence of the transition temperature (the Flory temperature) from the concentration of non-solvent.

To determine the position of the transition points in experiments with pulse jets were used the following approach: for fixed initial temperature and concentration of non-solvent in a nozzle has varied distance from the nozzle to the target until the visual (electron microscopy) of the definition of the moment of transition. Deposition was carried out in a background gas (helium). In the experiment the suspension of TiO₂ nanoparticles (2.2 wt%) in PEG 8000 solution (0.3% wt.) in supercritical CO₂ with ethanol (non-solvent) was used. The authors [1] propose a methodology RESS-N as the basis of technological synthesis of microencapsulated drugs.

Determination of the "coil-globule" transition point was performed for several values of initial temperatures and concentrations of non-solvent at different pressures of background gas in the chamber inlet (example – Fig.1).The collapse was observed at significantly greater distances from the nozzle than in the case of deposition in a vacuum. This distance increases with increasing background gas pressure.

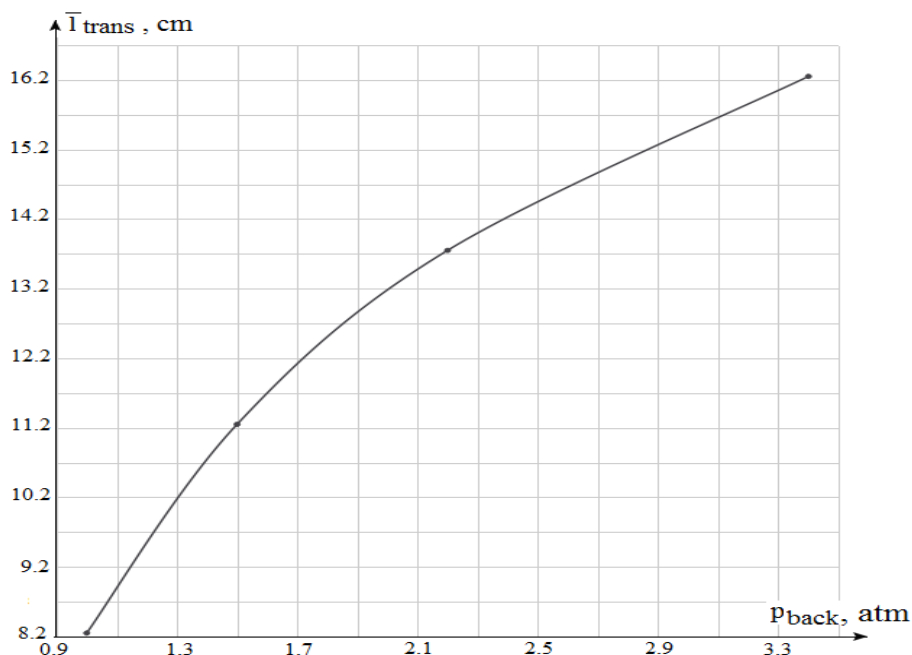


Fig. 1. The dependence of "coil-globule" transition points from the pressure of background gas (helium) for the initial concentration of non-solvent 54.2 wt%, pressure of 80 atm and a temperature of 90°C.

At greater distances from the nozzle the reverse transition - "globule-coil" was observed. Thus, obtaining capsules maximum density (globular conformation) and with a maximum content of active substance (titanium dioxide) is possible only in certain narrow intervals of distances from the nozzle determined by the initial conditions in the reactor and the pressure of the background gas.

1. Matsuyama K., Mishima K., Hayashi K.-I., Ishikawa H., Matsuyama H., Harada T. J. Appl. Polymer Sci. 2003. V. 89. P.742.

The work was executed at support of the Russian Foundation for Basic Research, project 16-08-00576.

СТ-50

КОНЦЕПЦИЯ РАЗВИТИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ЭНЕРГЕТИКИ НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕНИЯ ТОПЛИВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

Востриков А.А.^{1,2}, Федяева О.Н.¹

¹*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

vostrikov@itp.nsc.ru

Представлена концепция развития топливной энергетики, основанная на сопряженных процессах ожижения, газификации и горения низкосортных топлив в сверхкритической воде (СКВ) при температуре 400-700°C и давлении 22-30 МПа [1–8]. При этих параметрах вода находится в газоподобном состоянии и характеризуется высокой плотностью, низкой вязкостью и способностью растворять органические вещества и газы, включая кислород. В [9] показано, что эффективность сжигания угля в СКВ/O₂ флюиде выше, чем при пылевом и слоевом сжигании. Это обусловлено высокой плотностью СКВ, обуславливающей протекание реакций многочастичного взаимодействия молекул Н₂О с углеродом, которые приводят к образованию СН₄ и Н₂ и способствуют увеличению скорости окисления твердого топлива.

Представлены результаты исследования ожижения, газификации и горения твердого [1–5], жидкого [6–8] и газового [10] топлива в сверхкритической воде в замкнутых системах, объединяющих в себе топку и реактор [1–3,8], топку и котел [10]. Конверсия топлив реализована при периодическом напуске-сбросе СКВ [4], прокачке СКВ через слой топлива [5], во встречных [1–3,6–8] и спутных [10] потоках топлива и СКВ или СКВ/O₂ флюида. Установлено, что за счет выделения тепла при сжигании части топлива (при недостатке О₂) увеличивается выход продуктов, обогащенных водородом [1–3,8]. При этом тепловые затраты на реализацию процесса от внешних источников частично или полностью компенсируются тепловыделением при горении. Полное сжигание топлива в СКВ/O₂ флюиде (в избытке О₂) показывает возможность генерации теплоносителя со сверхкритическими параметрами в реакторе, объединяющем в себе функции котла и топочного устройства. Этим, а также

уменьшением тепловых потерь и металлоемкости конструкции обеспечивается высокая энергетическая эффективность процесса. При сжигании бурого угля и битума в СКВ/O₂ флюиде величина теплового напряжения топочного пространства составила соответственно 2.8 и 21.4 МВт/м³ [3,8]. Получен близкий к нулю недожог топлива, что является следствием высокой скорости газификации топлива в СКВ/O₂ флюиде уже при умеренной температуре.

Экономическая эффективность и экологическая чистота предлагаемой схемы, объединяющей ожижение, газификацию и сжигание топлив в сверхкритической воде, обеспечивается следующим:

- окисление топлив непосредственно в теплоносителе минимизирует тепловые потери и степень окисления внешней стенки реактора;
- не требуется предварительное обезвоживание и деминерализация топлива;
- возможностью использования любых видов ископаемого и возобновляемого топлива, включая биологические и промышленные отходы;
- низкой температурой реализации процесса, при которой не образуются оксиды NO_x и SO₂, а также замкнутостью системы;
- возможностью ожижения, сепарации и консервации CO₂ в жидком виде вследствие высокого давления реагентов в системе;
- возможностью минимизации содержания СО в теплоносителе из-за оптимальных температурных условий для реакции водяного газа;
- возможностью осаждения мелкодисперсного зольного остатка и его непрерывного удаления.

В настоящее время ситуация, сложившаяся с износом основных фондов Российской топливной энергетики, позволяет перешагнуть через этап, уже частично реализованный в США, т.е. отказаться от перевода котлов на сверхкритические параметры пара при сохранении традиционных топочных устройств, а объединить топку, котел и реактор так, как это реализовано в наших работах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№14-19-00801).

[1] *A.A. Vostrikov, O.N. Fedyaeva, D.Y. Dubov, S.A. Psarov, M.Y. Sokol*, Energy 36 (2011) 1948.

- [2] *A.A. Vostrikov, A.V. Shishkin, M.Y. Sokol, D.Y. Dubov, O.N. Fedyaeva*, J. Supercrit. Fluids 107 (2016) 707.
- [3] *A.A. Востриков, Д.Ю. Дубов, М.Я. Сокол, О.Н. Федяева*, СКФ-ТП 11(1) (2016) 72.
- [4] *O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov, A.V. Shishkin, M.Y. Sokol, N.I. Fedorova, V.A. Kashirtsev*, J. Supercrit. Fluids 62 (2012) 155.
- [5] *A.A. Востриков, О.Н. Федяева, А.В. Шишкин, Д.Ю. Дубов, М.Я. Сокол*, ХТТ 6 (2008) 70.
- [6] *O.N. Fedyaeva, A.V. Shatrova, A.A. Vostrikov*, J. Supercrit. Fluids 95 (2014) 437.
- [7] *O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov*, J. Supercrit. Fluids 111 (2016) 121.
- [8] *A.A. Vostrikov, O.N. Fedyaeva, V.I. Kolobov*, J. Eng. Thermophysics 26(1) (2017). (In Press).
- [9] *M.D. Bermejo, M.J. Cocero, F.A. Fernandes-Polanco*, Fuel 83 (2004) 195.
- [10] *A.A. Vostrikov, O.N. Fedyaeva, A.V. Shishkin, M.Y. Sokol, F.I. Kolobov, V.I. Kolobov*, J. Eng. Thermophysics 25(4) (2016) 484.

**DEVELOPMENT CONCEPT OF ENVIRONMENTALLY SOUND POWER
INDUSTRY BASED ON OXIDATION OF FUELS IN SUPERCRITICAL
WATER**

Vostrikov A.A.^{1,2}, Fedyaeva O.N.¹

¹*Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk*

vostrikov@itp.nsc.ru

The paper presents the development concept of fuel power industry based on the combined processes of liquefaction, gasification, and combustion of low-grade fuels in supercritical water (SCW) at a temperature of 400-700°C and a pressure of 22-30 MPa [1–8]. Under these conditions the water is in a gaseous state and is characterized by high density, low viscosity, and ability to dissolve organic substances and gases, including oxygen. In [9] it is shown that the efficiency of coal combustion in SCW/O₂ fluid is higher than that in dust burning and fuel-bed firing. This is due to the high density of SCW, causing interactions in multi-particle reactions of H₂O molecules with carbon that lead to the generation of CH₄ and H₂, and contribute to an increase in the solid fuel oxidation rate.

We present the results of the study of the liquefaction, gasification and combustion of solid [1–5], liquid [6–8], and gaseous [10] fuels in supercritical water in closed-loop systems that combine the combustor and the reactor [1–3,8], as well as the combustor and the boiler in “two-in-one” design [10]. The conversion of the fuel is implemented through periodic filling and discharge of SCW [4], pumping of SCW through the fuel bed [5], as well as in countercurrent [1–3,6–8] and concurrent [10] flows of fuel and SCW, or SCW/O₂ fluid flow. It is established that due to the heat, generated through combustion of part of the fuel (at O₂ deficiency), the yield of hydrogen-enriched products increases [1–3,8]. At that, heat consumption for the process implementation from external sources is partially or completely compensated by heat release during combustion. Complete combustion of fuel in SCW/O₂ fluid (in excess of O₂) testifies to the possibility of generation of the heat carrier with supercritical parameters in the reactor, which combines functions of a boiler and combustor. This circumstance, as

well as reduced heat losses and steel intensity provide high energy efficiency of the process. When burning brown coal and bitumen in SCW/O₂ fluid, the values of thermal stresses of combustion chamber were 2.8 and 21.4 MW/m³, respectively [3,8]. Close to zero fuel underburning achieved in experiments is a consequence of high rate of the fuel gasification in SCW/O₂ fluid even at a moderate temperature.

High economic efficiency and near-to-zero emissions of the proposed process that combines the liquefaction, gasification, and combustion of fuels in supercritical water is provided by the following factors:

- fuel oxidation directly in the heat carrier minimizes heat loss and the oxidation degree of the outer wall of the reactor;
- fuel does not need preliminary dehydration and demineralization;
- ability to use all types of fossil and renewable fuels including biological and industrial wastes;
- process implementation at low temperature that allows eliminating NO_x and SO₂ oxides production, as well as the closed-loop design of the system;
- capability of carrying out liquefaction, separation, and preservation of CO₂ in liquid form due to high pressure of reactants in the system;
- capability of minimizing the content of CO in the heat carrier due to optimal temperature conditions for gas shift reaction;
- capability of fine ash residue deposition and its continuous removal.

Currently, the situation with the depreciation of the basic capital funds of fuel power production in Russia allows stepping over the stage that has been already partly implemented in the USA, i.e. refusing firing boilers at supercritical steam parameters, while maintaining the traditional combustion devices. Instead, we suggest combining the combustor, boiler, and reactor to improve the process efficiency as it is proved in our work.

This study was supported by the Russian Science Foundation (Grant no 14-19-00801).

[1] *A.A. Vostrikov, O.N. Fedyaeva, D.Y. Dubov, S.A. Psarov, M.Y. Sokol*, Energy 36 (2011) 1948.

- [2] *A.A. Vostrikov, A.V. Shishkin, M.Y. Sokol, D.Y. Dubov, O.N. Fedyaeva*, J. Supercrit. Fluids 107 (2016) 707.
- [3] *A.A. Vostrikov, D.Y. Dubov, M.Y. Sokol, O.N. Fedyaeva*, Russ. J. Phys. Chem. B 10(8) (2016). (In Press).
- [4] *O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov, A.V. Shishkin, M.Y. Sokol, N.I. Fedorova, V.A. Kashirtsev*, J. Supercrit. Fluids 62 (2012) 155.
- [5] *A.A. Vostrikov, O.N. Fedyaeva, A.V. Shishkin, D.Y. Dubov, M.Y. Sokol*, Solid Fuel Chem. 42(6) (2008) 384.
- [6] *O.N. Fedyaeva, A.V. Shatrova, A.A. Vostrikov*, J. Supercrit. Fluids 95 (2014) 437.
- [7] *O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov*, J. Supercrit. Fluids 111 (2016) 121.
- [8] *A.A. Vostrikov, O.N. Fedyaeva, V.I. Kolobov*, J. Eng. Thermophysics 26(1) (2017). (In Press).
- [9] *M.D. Bermejo, M.J. Cocero, F.A. Fernandes-Polanco*, Fuel 83 (2004) 195.
- [10] *A.A. Vostrikov, O.N. Fedyaeva, A.V. Shishkin, M.Y. Sokol, F.I. Kolobov, V.I. Kolobov, J.* Eng. Thermophysics 25(4) (2016) 484.

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКООЧИЩЕННОГО КОМПОЗИТНОГО
МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЗАМЕЩЕНИЯ ДЕФЕКТОВ КОСТИ В СРЕДЕ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА**

Колсанов В.С.¹, Максудов Р.Н.¹, Аляев В.А.¹, Рагинов И.С.², Валиуллин Л.Р.²

¹*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань*

²*Федеральный центр токсикологической и радиологической безопасности,
Казань*

kolsanov@kstu.ru, maxoudov@kstu.ru

В настоящее время реконструктивный характер хирургической помощи во многом обусловлен развитием биотехнологий и широким применением различных материалов, в том числе, на основе природных. Средняя потребность в костном матриксе для проведения хирургических вмешательств по исправлению дефектов костной ткани составляет от 10 до 30 граммов на операцию. При количестве больных в России (по данным Госкомстата РФ в среднем 10049342 пострадавших за год, т.е. около 10% населения) высокая потребность в высокоочищенном костном матриксе очевидна.

Настоящая работа направлена на решение этой задачи методами селективной сверхкритической очистки и импрегнации. Осуществляется очистка исходного материала сверхкритической экстракцией жиров и липидов с последующей импрегнацией деминерализованного костного матрикса (ДКМ) стимуляторами, цитостатиками и антибиотиками. В качестве растворителя используется диоксид углерода при сверхкритических параметрах состояния СК CO₂ (P_{кр}=7.3 МПа; T_{кр}=304.2 К). Его преимуществами для решения этой задачи являются невысокие критические параметры, инертность, доступность и дешевизна.

К настоящему времени проведена серия пробных экспериментов при различных параметрах процесса [1]. Данные ИК-спектроскопии полученных образцов обнаруживают удаление из них воды (νOH), снижение содержания белков (NH) и липидов (рис.1). При этом выражено возрастает содержание карбонатов. Уменьшение содержания белков обеспечивает лучшую

приживаемость, сдерживая иммунные реакции отторжения. Насыщение образца лекарственным препаратом останавливает воспалительные процессы и снижает болевые ощущения при заживлении.

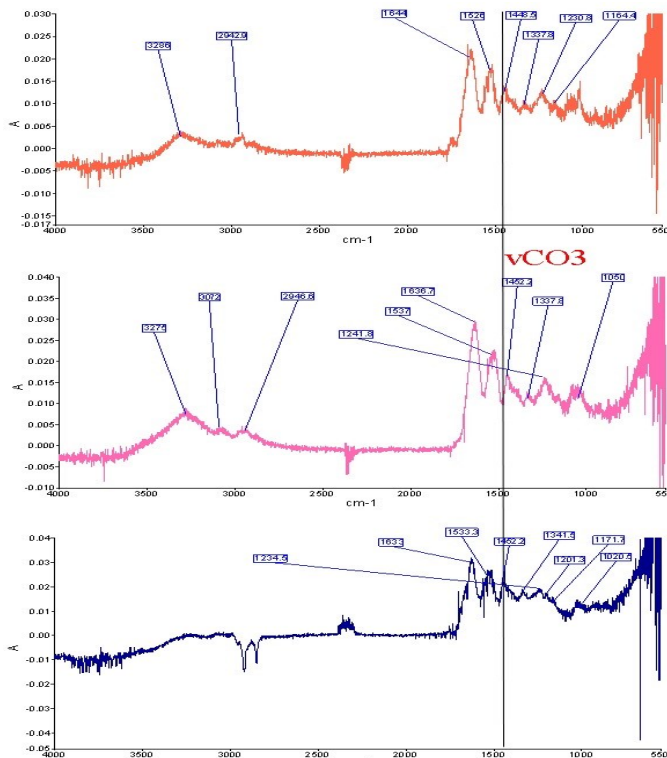


Рис.1.

Качество полученного образца оценивается проверкой на генетическую загрязненность высокоочищенного костного матрикса (dot.Blot, количественный ПЦР realtime). Доклинические исследования предполагают, в том числе, оценку токсичности полученного костного матрикса в условиях *in vitro*, изучение цитотоксического эффекта и пролиферативной активности на культурах клеток эпителиального и соединительного тканого происхождения [2].

Результаты имплантации полученного нами образца ДКМ лабораторному животному представлены на рисунке 2.

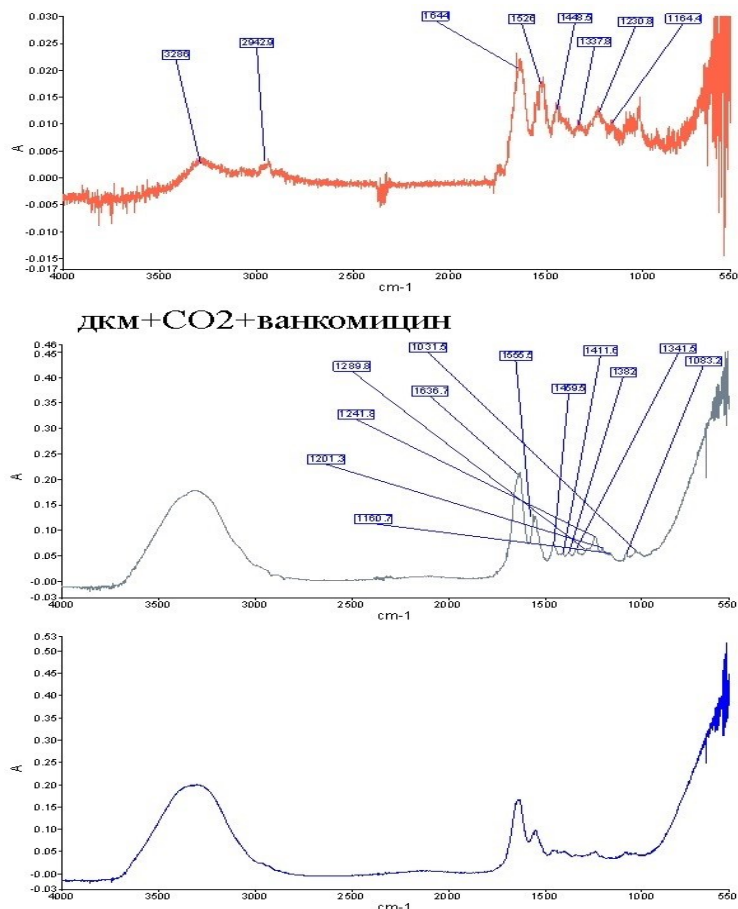


Рис.2.

Результаты обнаруживают, что высокоочищенный костный матрикс не влияет на коэффициент жизнеспособности клеток, значительно влияет на пролиферативную активность, не обладая токсичностью в отношении линии культур клеток лабораторных животных. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности дальнейших исследований.

1. Колсанов В.С., Максудов Р.Н. и др. Вестник Казанского технол. ун-та. – 2016. – № 20. – С. 177-178.
2. Миронов, А.Н. и др. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств. Москва 2012. – ISBN 978-5 – 944 с.

THE HIGH-PURITY COMPOSITE MATERIAL DEVELOPMENT FOR REPLACEMENT OF BONE DEFECTS IN SUPERCRITICAL MEDIA.

Kolsanov V.S.¹, Maksudov R.N.¹, Alyaev V.A.¹, Raginov I.S.², Valliulin L.R.²

¹*Kazan State Research Technological University, Kazan*

²*Federal center of toxicological and radiological security, Kazan*

kolsanov@kstu.ru, maxoudov@kstu.ru

At present, reconstructive character of surgery help is in many respects caused by successful development of biotechnologies, and also by wide application of various materials including those based on natural in reconstructive operations. The average requirement in bone matrix for carrying out of operational interventions on correction of defects of a bone makes nearby 10 to 30 grammas on operation. Thus under the statistical data of Goskomstat of Russia the quantity of the addressed patients in the state clinics behind medical aid only concerning traumas, on the average for a year makes 10 049 342 victims, it about 10 % of the population. In this way the high need for highly purified bone matrix is obvious.

The present work is aimed at the solution of this problem by means of selective supercritical purification and impregnation. The purification of the raw material by the supercritical extraction of fats and lipids and subsequent impregnation matrix by stimulants, antibiotics and cytostatics is provided. As a solvent, carbon dioxide is used under supercritical state parameters ($P_{cr} = 7.3$ MPa; $T_{cr} = 304.2$ K). Its advantages for the solution of this problem are the low critical parameters, inertness, availability and cheapness.

To date, a series of trial experiments has been performed for various process parameters [1]. The IR spectroscopy of the obtained samples reveals the removal of water (νOH), reduction of protein content (NH) and lipids (Fig. 1). At the same time, the content of carbonates significantly increases. Reducing the protein content provides a better survival rate restraining immune rejection reactions. Saturation of a sample with a drug stops inflammatory processes and reduces pain during healing.

Results show that highly purified bone matrix does not affect cell viability ratio but significantly affects the proliferative activity without toxicity to laboratory animal cell culture line. The results indicate the prospects of further research.

1. V.S. Kolsanov, R.N. Maksudov et al. Kazan Herald University of technology. 2016. № 20. P. 177-178.
2. Mironov A.N. et al. Guidelines for conducting pre-clinical trials of medicinal products. Moscow 2012. – ISBN 978-5 – 944 c.

**ВЛИЯНИЕ НАБУХАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК УЛЬТЕМА И
ПОЛИГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА В СВЕХКРИТИЧЕСКОМ ДИКСИДЕ
УГЛЕРОДА НА ИХ ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА**

Николаев А.Ю.¹, Ронова И.А.¹, Белов Н.А.², Алентьев А.Ю.², Чирков С.В.²,
Никитин Л.Н.¹

¹*ИНЭОС РАН, Москва*

²*ИНХС РАН, Москва*

nikolaev@polly.phys.msu.ru

Широкое использование полимерных мембранных материалов во многих областях науки и технологии стимулировало изучение новых полимеров в качестве потенциальных кандидатов для использования в качестве материалов для газотранспортных мембран. Такие исследования часто проводятся для того, чтобы найти материалы, которые способны работать в тяжелых условиях, таких как повышенная температура, высокое давление и т.д. Большая часть исследований, посвященных разработке высокоэффективных полимеров для применения в области газового разделения, была ориентирована на изменение химического состава для получения новых полимеров с высокой проницаемостью и высокой селективностью. Поскольку существует типичная обратная связь между проницаемостью и селективностью, для создания более конкурентоспособных разделительных мембран, важной целью является разработка материалов, обладающих как высокой проницаемостью, так и высокой селективностью. Для этой цели используют стеклообразные полимеры. Различные классы полимеров были синтезированы и изучены для использования в качестве газоразделительных мембран. Среди них наиболее интересны полиимиды, т.к. они обладают необычайно высокой газовой селективностью, а также превосходной термической и механической стабильностью и способностью к образованию пленок. Кроме того, существует широкая возможность варьировать химическую структуру элементарного звена для изменения физических свойств полиимидов, включая их транспортные характеристики. Ранее мы изучали влияние набухания в СК-СО₂ на

транспортные характеристики группы полиэфиримидов разных структур и получили достаточно хорошие результаты. Транспортные параметры (проницаемость и коэффициент селективности), измеренные до и после обработки сверхкритическим диоксидом углерода, увеличились с 16% до 168% и с 5% до 49% соответственно. В настоящем исследовании мы исследовали полимер марки Ultem, который производится в промышленности, и сравнили его поведение с более гибким полигексофторпропиленом (PHFP).

Мы показали, что набухание в СК-СО₂ приводит к улучшению газотранспортных свойств полимерной мембраны. В этом случае разница в поведении обоих полимеров связана со структурой звена полимера, ее конформационной жесткостью и наличием атомов фтора в мономере. Это приводит к изменению микроструктуры полимеров в стеклообразном состоянии под воздействием СК-СО₂.

Коллектив авторов благодарит за финансовую поддержку Российский фонд фундаментальных исследований (грант №16-29-05334).

INFLUENCE OF SWELLING IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE OF ULTEM AND POLYHEXAFLUOROPROPYLENE THIN FILMS ON THEIR GAS SEPARATION PROPERTIES

Nikolaev A.Yu.¹, Ronova I.A.¹, Belov N.A.², Alentiev A.Yu.², Chirkov S.V.²,
Nikitin L.N.¹

¹*INEOS RAS, Moscow*

²*TIPS RAS, Moscow*

nikolaev@polly.phys.msu.ru

The widespread use of polymeric membrane materials in many areas of science and technology has stimulated the study of new polymers as potential candidates for gas transport membranes. Such studies are often conducted in order to find materials that are capable of operating in harsh conditions such as elevated temperature, high pressure etc. Much of the research devoted to the development of high performance polymers for gas separation application has focused on the variation of chemical structure in order to obtain novel polymers with both high permeability and high selectivity. Since a typical reverse relationship between permeability and selectivity exists, to make membrane separation more competitive, an important goal of polymeric membranes design is to develop materials, which have both high permeability and selectivity. For such a purpose glassy polymers are used. Thus, various classes of polymers had been synthesized and studied for use as gas separation membranes. Among these, polyimides are in an important position since they exhibit extraordinary high gas selectivity as well as excellent thermal and mechanical stability, and film forming ability. Besides, there is a broad possibility of varying the chemical structure of the repeating unit aiming to change the physical properties of polyimides, including their transport characteristics. Previously, we studied the effect of swelling in SC-CO₂ transport characteristics of the group of polyetherimides of different structures and obtained very good results. Transport parameters (permeability and selectivity coefficients) measured before and after treatment with supercritical carbon dioxide, increased from 16% to 168% and from 5% to 49%, respectively. In the present study, we chose on the Ultem polymer, which

is produced in the industry and compared his behavior with a more flexible polymer PHFP.

We did show that the swelling in SC-CO₂ leads to improvement of gas transport properties of the polymeric membrane. In this case the difference in the behavior of both polymers is connected to the structure of the monomer unit, its conformational rigidity, and the presence of fluorine atoms in the monomer. This leads to a different polymer microstructure behavior in the glassy state under SC-CO₂ influence.

Authors thank Russian Foundation for Basic Research (project №16-29-05334) for financial support.

МЕМБРАННО-ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Федотов А.В., Григорьев В.С., Соловьев Р.Ю., Свитцов А.А., Мазалов Д.Ю.

Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, Москва

1117731@mail.ru

Технологическая концепция заключается в следующем: переработке подвергаются стоки, содержащие загрязнения органической природы; на стадии мембранного разделения образуется чистая вода, и концентрат загрязнений который подвергается окислению в сверхкритических условиях (СКВО).

Испытания технологии проводились на сточных водах предприятий АПК и органического синтеза, в которых содержание окисляемых загрязнений относительно невелико. Ориентировочно граница применимости технологии по параметру ХПК (химическое потребление кислорода) находится на величине 12000-15000 мг О₂/л, что соответствует энергетическому самообеспечению процесса СКВО. При более высоких значениях ХПК целесообразно проводить окисление без предварительного мембранного концентрирования стоков. Содержащиеся в сточных водах минеральные компоненты не оказывают заметного влияния на мембранную и окислительную стадии. Окисляемые до оксидов и гидроксидов металлы легко улавливаются (при необходимости) мембранной микрофильтрацией охлажденного конденсата СКВО.

Мембранное разделение первичного стока проводилось либо прямой подачей потока в мембранный аппарат, либо с предварительной модификацией потока. Модификация необходима если компоненты стока блокируют мембрану в процессе разделения. Это происходит из-за образования гелевого слоя на мембране, физической адсорбции растворенных компонентов на материале мембраны, формирования нерастворимых осадков за счет превышения предела растворимости. Вторым обстоятельством является производительность мембранного аппарата, что определяется молекулярной массой растворенных органических компонентов. Если она мала и необходимо использовать плотные

обратноосмотические мембраны, то выгоднее провести предварительную модификацию раствора.

Предварительная модификация заключается в ассоциировании молекул загрязнителей либо между собой, либо с дополнительно введенным в раствор веществом, селективно реагирующим с молекулами целевого компонента по механизму экстракции, формируя устойчивые эмульсии. Наконец, он может являться твердофазным адсорбентом органической природы, позволяющим провести его полное окисление на стадии СКВО. В работе в качестве адсорбента использовали сухие твердые отходы разных отраслей промышленности. В этом случае можно не предъявлять высоких требований к их качеству, а низкую сорбционную емкость компенсировать количеством.

На стадии мембранного разделения требуется добиться необходимого уровня очистки воды, что решается подбором адсорбента и его дозировки. Само разделение, проводили на керамических трубчатых мембранах микрофльтрационного класса. Средний размер пор мембран 0,25-0,30 мкм обеспечивал полное задержание частиц адсорбента, имеющих размер от 0,5 до 50 мкм. Мембранное концентрирование микросуспензий позволило обеспечить стабильную работу мембран на протяжении всего процесса. При создании гидродинамических условий в мембранном канале, когда параллельная оси канала скорость протока (поток концентрата) была более чем в 20 раз выше, чем перпендикулярная оси канала скорость оттока (поток очищенной воды), блокирования мембраны не наблюдалось.

Процесс СКВО концентратов проводился в реакторе периодического действия объемом 5 л. Окислителем служила перекись водорода. Во всех случаях наблюдалось полное окисление, как сорбента, так и поглощенных органических загрязнений, что проверялось по измерению оптической плотности и ХПК конденсатов (табл.).

Таблица 1. Результаты испытаний предлагаемой технологии

Объекты испытаний Стоки	ХПК стоков, мг O ₂ /л	Характеристика адсорбента	Полученные результаты
Органического синтеза: - полихлорированный бифенил; - трихлорметил- дихлорфенилметан	45000-55000	1. Пылевая фракция производства активированного угля 2. Гречневая лузга 3. Подсолнечная лузга 4. Отходы коксового производства	Вода после мембранной стадии прозрачная и бесцветная, величина ХПК менее 100 мг O ₂ /л. Содержание твердой фазы в концентратах достигало 65 г/л.
Нефтехимического производства:	9800		
Сахарного завода	1650		Конденсаты СКВО прозрачны, ХПК не превышало 30 мг O ₂ /л.
Крахмального производства	960	Необходимая дозировка сорбента от 0,8 до 4,5 г/л	

MEMBRANE OXIDATION TECHNOLOGY WASTEWATER TREATMENT

Fedotov A.V., Grigorev V.S., Solovev R.Yu., Svittsov A.A., Mazalov D.Yu.

Federal Research Agroengineering Centre VIM, Moscow

1117731@mail.ru

The technological concept is as follows. The wastewater containing organic compounds is processed. Membrane separation gives pure water and concentrate. The concentrate is oxidized in supercritical conditions (SCWO).

The technology has been tested on wastewater enterprises agro-industrial complex and organic synthesis. Such wastewater contains little oxidizable organic compounds. Applicability of the technology by the parameter chemical oxygen demand (COD) is about 12000-15000 mg O₂/l. This value corresponds to the energy self-sufficiency SCWO process. If the value of COD is more, the oxidation can be carried out without membrane concentration wastewater. The mineral components present in the waste water does not significantly affect the membrane separation and oxidation stage. Metals are oxidized to oxides and hydroxides, which are well captured with microfiltration of cooled condensate SCWO.

Raw waste water can be directly supplied to the membrane separation or can be pre-modified. The modification is needed if the waste water contains components which can block the membrane in the separation process. The modification of wastewater is necessary in case of containing components which can block the membrane in the separation process. The reasons for this are the gel polarization, physical adsorption on the membrane material, the formation of insoluble precipitates due to exceeding the solubility limit. The capacity of membrane separation depends on the molecular weight of the dissolved organic components. Small molecular weight forced to use dense membranes for reverse osmosis. In this case it is better to carry pre-modification of wastewater.

Pre-modification of wastewater is molecules of contaminants associate with each other, or injected with additional substance. Such substance selectively reacts with the molecules of the target component by extraction mechanism. Stable emulsion is formed in result. It is possible to introduce solid organic adsorbent in wastewater.

This adsorbent can be fully oxidized in the process of SCWO. In work we used dry solid waste of the various industries. In this case, it is possible not to require high quality of sorbents. Low sorption capacity can be offset by the amount.

It was necessary to achieve the required level of water purification by membrane separation. This aim solves by the selection of adsorbent and its dose. The separation was carried out on tubular ceramic microfiltration membranes. The average pore size is about 0.25-0.30 microns. Such pore size ensures complete extraction of the adsorbent particles because the adsorbent particles have a size about 0.5 to 50 microns. The process of microsuspensions concentration produced stable operation of the membranes separation. Blocking of the membrane was not observed in the condition when the flow rate of concentrate was more than 20 times over the rate of purified water.

Oxidation of concentrates carried out in SCWO-reactor batch. The reactor volume was 5 l. Hydrogen peroxide was the oxidant. In all experiments, there was a complete oxidation. As the sorbent and the absorbed organic contaminants are oxidized completely. The effectiveness of the process was checked by absorbance and COD (tab.1).

Table 1. The results of experimental work

The object	COD, mg O ₂ /l	Sorbents characteristic	Results
Wastewater of the organic synthesis: - polychlorinated biphenyl; - trichloromethyl-dihlorfenilmetan	45000-55000	1. The dust fraction from the production of activated carbon 2. Buckwheat husk 3. Sunflower husk 4. Waste of coke production	The water after membrane stage is transparent and colorless, the COD value is less than 100 mg O ₂ / l. The solids content in the concentrate reached 65 g / l. Condensates SCWO transparent, COD does not exceed 30 mg O ₂ / l.
Wastewater of the petrochemical production	9800	The required dosage of the sorbent is about 0,8-4,5 г/л	
Wastewater of the sugar factory	1650		
Wastewater of the starch production	960		

ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ: РЕТРОСПЕКТИВА И ПЕРСПЕКТИВА

Богдан В.И.^{1,2}

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

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

vibogdan@gmail.com

В докладе будут представлены основные вехи развития, достижения теории и практики гетерогенного катализа в XX веке:

- каталитические превращения углеводородов при повышенных температурах и давлениях (Ипатьев В.Н., Зелинский Н.Д., Казанский Б.А.);
- синтез Фишера-Тропша;
- крекинг тяжелых нефтей на алюмосиликатах, цеолитах;
- гидрооблагораживание нефтей, риформинг;
- эволюция представлений о механизмах катализа;
- проблемы дезактивации катализаторов, пути решения.

На основе фундаментальных и прикладных исследований сверхкритических флюидов будут обсуждаться роль и место СКФ в следующих гетерогенно-каталитических процессах с фокусом на решении проблем дезактивации катализаторов с сохранением/увеличением их активности и селективности:

- гидрогенизация, крекинг, ароматизация углеводородов;
- окислительные реакции;
- алкилирование;
- конденсация;
- CO₂ и H₂O – среда и реагент в сверхкритическом состоянии.

Доклад будет проиллюстрирован оригинальными экспериментальными данными проведения традиционных гетерогенно-каталитических реакций нефтегазопереработки в сверхкритических условиях, конверсии возобновляемого сырья, утилизации сверхкритического CO₂, решения экологических проблем.

HETEROGENEOUS CATALYSIS: A RETROSPECTIVE AND PERSPECTIVE

Bogdan V.I.^{1,2}

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

²*M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow*

vibogdan@gmail.com

It will be presented the main milestones of development, the achievements of the theory and practice of heterogeneous catalysis in the 20th century:

- Catalytic transformations of hydrocarbons at elevated temperatures and pressures (V.N. Ipatiev, N.D. Zelinsky, B.A. Kazansky);
- Fischer-Tropsch synthesis;
- cracking of heavy oils on aluminosilicates, zeolites;
- oil hydrotreating process and reforming;
- the evolution of ideas about the mechanisms of catalysis;
- problems of catalysts deactivation and their solutions.

Based on fundamental and applied studies of supercritical fluids the role and place of SCF in the following heterogeneous catalytic processes will be discussed:

- hydrogenation, cracking, aromatization of hydrocarbons;
- oxidative reactions;
- alkylation;
- condensation;
- CO₂ and H₂O - the medium and the reagent in the supercritical state.

The report will be illustrated by original experimental data in compared of regularities and features of heterogeneous catalytic reactions in gas phase and supercritical conditions.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИНИИ ФРЕНКЕЛЯ
НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ**

Мокшин А.В.

*Институт физики, Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань*

Институт Теоретической Физики им. Л.Д. Ландау, Черноголовка

anatolii.mokshin@mail.ru

При анализе различных характеристик (термодинамических, кинетических, динамических и другие) флюидного состояния вещества при высоких температурах и сверхвысоких давлениях появляется возможность внести новый элемент фазовой диаграммы - линию, разграничивающую жидкость и квазигазовый флюид в закритической области [1]. Так, например, так называемая линия Уидома, хотя и представляет собой вполне физически понятное "термодинамическое" продолжение линии кипения, в то же время при высоких температурах трансформируется из линии в область. Недавно в качестве альтернативы линии Уидома на основе особенностей динамики частиц (различие характера траекторий и механизмов диффузионного движения частиц в жидкостях и плотных газах) была предложена новая линия, разделяющая жидкость и флюид, получившая название линии Френкеля [1]. В настоящем докладе будет показано, каким образом линия Френкеля может быть определена непосредственно на основе данных молекулярной динамики. Будут представлены результаты расчетов на примерах конкретных систем.

Работа поддержана грантом Президента РФ для молодых ученых-докторов наук (МД-5792.2016.2).

[1] Бражкин В В, Ляпин А Г, Рыжов В Н, Траченко К, Фомин Ю Д, Циок Е Н "Где находится область сверхкритического флюида на фазовой диаграмме?" УФН 182, 1137–1156 (2012).

**AN ESTIMATE OF THE FRENKEL LINE ON THE BASIS OF
MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS**

Mokshin A.V.

Institute of Physics, Kazan Federal University, Kazan

*Landau Institute for Theoretical Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka*

anatolii.mokshin@mail.ru

The novel element of a phase diagram in supercritical range appears at analysis of the different characteristics (thermodynamic, kinetic and others) of fluid matter at high temperatures and super-high pressures, that is a line separating a liquid and a quasi-gas fluid [1]. For example, although the so-called Widom-line represents itself a physically understandable "thermodynamic" extension of the boiling line, it turns at high temperatures from a line into a range. Recently, as an alternative to the Widom-line, it was suggested the Frenkel line, which is defined on the basis of the features of particle dynamics (namely, from the difference of the trajectories and mechanisms of diffusion movements of particles in liquids and dense gases) [1]. In the given work, it will be demonstrated that the Frenkel line can be defined directly on the basis of the molecular dynamics simulation data. The results of the numerical estimates will be presented for concrete systems.

This work is supported by the grant MD-5792.2016.2 (program of support for young scientists in RF).

[1] Brazhkin V V, Lyapin A G, Ryzhov V N, Trachenko K, Fomin Yu D, Tsiok E N "Where is the supercritical fluid on the phase diagram?", *Phys. Usp.* 55, 1061–1079 (2012).

**КОНВЕРСИЯ CO₂ МЕТОДОМ ПРЯМОГО ГИДРИРОВАНИЯ В
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ НА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИЗАТОРАХ**

Евдокименко Н.Д.¹, Кустов А.Л.^{1,2}, Ким К.О.², Иголина М.С.²

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

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

mnikolayevdokimenko@bk.ru

На сегодняшний день переработка CO₂ является одной из актуальнейших тем для исследователей со всего мира из-за своих экологических предпосылок. Кроме того, углекислый газ — это перспективное сырье для различных химических синтезов с целью получения ценных продуктов, таких как СО, углеводороды, спирты, различные карбонаты и карбаматы [1]. Главной трудностью на этом пути является инертность молекулы CO₂.

Одним из перспективных вариантов решения этой проблемы является прямое каталитическое гидрирование углекислого газа на различных гетерогенных катализаторах. Как правило, в роли активной фазы выступают различные переходные металлы [2-4]. Затруднением в данном случае является короткий срок работы катализатора из-за отложения продуктов реакции на активных центрах. Возможным решением представляется проведение реакции в условиях сверхкритики для CO₂ [5]. Преимуществами этого режима является не только увеличение срока работы катализатора, но и увеличение производительности.

В нашей работе был исследован ряд катализаторов на основе железа. Была построена концентрационная зависимость каталитической активности на железных катализаторах с носителем из оксида титана TiO₂ (анатаз), а также исследовано влияние носителя и метода приготовления на каталитические свойства этих катализаторов. Показано, что железные катализаторы демонстрируют удовлетворительную активность в реакции прямого гидрирования CO₂ в сверхкритических условиях. Основными продуктами реакции являлись метан и СО. Наблюдалось образование C₂₊ углеводородов,

однако селективность по ним во всем температурном диапазоне не превышала 3%.

Литература:

- [1] Jun Ma, Nannan Sun, Xuelan Zhang and other // *Cat. today.* 2012. 148. С. 221-231
- [2] Aresta M., Dibenedetto A., Angekini A. // *Chem. Rev.* 2014, 114, С. 1709-1742
- [3] Markewitz P., Kuckshinrichs W. and other // *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, С. 7281-7305
- [4] Wang W., Wang S., Ma X., Gong J. // *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, С. 3703-3727
- [5] A. Kruse, H. Vogel // *Chem. Eng. Technol.* 2008, 31, No. 1, С. 23–32
- [6] A.K. Ganguli, A. Ganguly and S. Vaidya // *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, С. 474–485

CO₂ CONVERSION BY DIRECT HYDROGENATION IN SUPERCRITICAL CONDITIONS IN THE PRESENCE OF IRON-CONTAINING CATALYSTS

Evdokimenko N.D.¹, Kustov A.L.^{1,2}, Kim K.O.^{1,2}, Igonina M.S.²

¹*Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the RAS, Moscow*

²*Lomonosov Moscow State University, Moscow*

mnikolayevdokimenko@bk.ru

For environmental reasons, CO₂ conversion is now one of the most urgent problems of the world science. Besides, carbon dioxide is a promising raw material for various chemical synthesis processes for obtaining valuable products, such as CO, hydrocarbons, alcohols, different carbonates and carbamates [1]. The main obstacle to obtaining them is CO₂ molecule inertness.

One of the promising solutions to this problem is direct catalytic hydrogenation of carbon dioxide in the presence of different heterogeneous catalysts. As a rule, the role of the active phase is played by different transition metals [2 – 4]. The obstacle here is the short duration of catalyst action due to reaction product deposition on the active centers. A possible solution is to perform the reaction under supercritical conditions for CO₂ [5]. The advantage of this method is not only longer catalyst activity, but also higher performance.

In our work, we investigated a number of iron-containing catalysts. We have plotted a concentration dependence of catalytic activity of iron catalysts with a titanium oxide carrier TiO₂ (anatase) and studied the effect of the carrier and preparation method on the catalytic properties of these catalysts. Iron catalysts have demonstrated satisfactory activity in reactions of direct CO₂ hydrogenation in supercritical conditions. The main reaction products were methane and CO. C₂₊ hydrocarbons were also formed but their selectivity did not exceed 3% within the whole temperature range.

References:

- [1] Jun Ma, Nannan Sun, Xuelan Zhang et al. // *Cat. today*. 2012. 148. C. 221-231
[2] Aresta M., Dibenedetto A., Angekini A. // *Chem. Rev.* 2014, 114, C. 1709-1742

- [3] Markewitz P., Kuckshinrichs W. et al. // Energy Environ. Sci., 2012, 5, C. 7281-7305
- [4] Wang W., Wang S., Ma X., Gong J. // Chem. Soc. Rev. 2011, 40, C. 3703-3727
- [5] A. Kruse, H. Vogel // Chem. Eng. Technol. 2008, 31, No. 1, C. 23–32
- [6] A.K. Ganguli, A. Ganguly and S. Vaidya // Chem. Soc. Rev., 2010, 39, C. 474–485

КОНСТРУКТИВНЫЕ РЕШЕНИЯ РЕАКТОРА ДЛЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ВОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Григорьев В.С., Милованов Н.С., Свитцов А.А., Шошмин А.Г., Федотов А.В.
«Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ», Москва
1117731@mail.ru

Разработка и изготовление реакторов для проведения процессов СКВО требуют сегодня нестандартных решений, что очевидно связано с непривычно высокими для химического машиностроения величинами температуры и давления. Учитывать надо также высокую коррозионную активность среды, подачу в реактор газового потока (в случае использования окислителем кислорода воздуха), естественное желание организовать непрерывный режим работы, наличие или появление в реакционной среде частиц твердой фазы. И даже обычные для химических реакторов задачи гидродинамики и теплообмена резко осложняются из-за сверхкритических параметров. Близкие задачи решало атомное машиностроение для первых контуров водо-водяных ядерных реакторов, однако там дело имеют со сверхчистой водой. Опыт этой отрасли неоценим и будет очень полезен.

Авторы представляют в докладе обзор созданных ими реакторов СКВО для различных объектов, а также излагают основные этапы алгоритма разработки этого нестандартного оборудования.

Исходными данными для расчета являются результаты химического анализа обрабатываемой смеси с учетом содержания, природы и фазового состояния компонентов. По стехиометрическим соотношениям реакций окисления рассчитывается номинальный расход окислителя и задается его избыток в зависимости от химической природы веществ. Далее на экспериментальной установке определяются оптимальные температура и давление, корректируется расход окислителя и устанавливается продолжительность протекания реакций полного окисления. По заданной производительности установки рассчитываются тепловой и материальный балансы процесса и определяется необходимый объем реактора [1].

Именно от объема реактора зависит дальнейший ход разработки, поскольку здесь решается – однетрубный или многотрубный реактор будет строиться. Если для проведения лабораторных исследований целесообразно использовать однетрубный реактор, то для промышленных целей становятся очевидны преимущества многотрубного. Преимущества многотрубного реактора доказаны теоретически, практически и экономически. Чем меньше диаметр корпуса реактора, тем меньшая требуется толщина стенки трубы, проще технологичность изготовления, выше надежность и безопасность работы реактора. Преимущества проявляются и в эффективности теплообмена, и в большей производительности при равных реакционных объемах за счет улучшения гидродинамических условий, и, в конечном счете, в себестоимости изделия [2]. Особенно это важно для аллотермического режима, когда требуется непрерывный подвод тепла через стенку реактора. Разработанная конструкция реактора включает корпус с необходимым количеством технологических отверстий. При этом корпус состоит из множества труб, объединенных сверху в камеру смесителя и снизу в общую камеру с отверстием для выхода парогазовой смеси и отверстием для удаления твердых осадков.

Накопленный сегодня опыт разработки и испытаний реакторов СКВО позволяет проектировать и изготавливать реактора общим объемом до 25 л, способных работать при температуре до 650°C и давлении до 30 МПа.

Отдельной проблемой является выбор материала отдельных узлов и корпуса реактора для уменьшения коррозии. Коррозия сильнее в кислой среде (например, при переработке хлорсодержащих веществ) и особенно в местах сужения потока, там, где резко возрастает линейная скорость течения сверхкритической среды. Это, прежде всего, жиклеры и клапана, которые являются стандартными изделиями. Снижение коррозионной активности происходит при защелачивании (если возможно) среды, для чего целесообразно использовать соду и правильный выбор материала (специальных хромоникелевых сплавов) для ответственных деталей, узлов установки.

Работа выполняется при финансовой поддержке Минобрнауки РФ по Соглашению о предоставлении субсидии №14.607.21.0126 от 27 октября 2015 г. Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI60715X0126.

Литература

1. Григорьев В.С., Милованов Н.С., Полякова А.А. Методика расчета реактора сверхкритического гидротермального окисления // Труды ГОСНИТИ. – 2014. – Т.116. – С. 31-40.
2. Астафьев М.М., Феоктистов А.И., Григорьев В. С., Федотов А.В., Стрелец А.В. Разработка новой конструкции многотрубного реактора гидротермальной деструкции органических отходов при сверхкритическом состоянии водной среды. // Труды ГОСНИТИ – 2016.Т.124, Ч.2, – С.119-123.

DESIGN SOLUTIONS OF REACTOR FOR SUPERCRITICAL WATER OXIDATION

Grigorev V.S., Milovanov N.S., Svittsov A.A., Shoshmin A.G., Fedotov A.V.

"Federal Research Agroengineering Centre VIM", Moscow

1117731@mail.ru

The creating of reactors for supercritical water oxidation (SCWO) process requires unconventional solutions for today. This is due to unusually high temperatures and pressures for the chemical engineering. Also it should be note the high corrosiveness of the environment, the need for feeding a gas flow (in the case of using atmospheric oxygen as oxidizing agent), the desire to provide continuous operation, consider the presence or appearance of solid particles in the reaction medium. Conventional fluid flow and heat transfer problems for chemical reactors complicated by supercritical parameters of the process. Related problems are solved for the first nuclear engineering circuits of pressurized water nuclear reactors, but where works dealing with ultrapure water. Experience in this industry is invaluable and will be very useful.

The authors present an overview of the report of the SCWO reactors, which were created by them. The authors set out the main steps of the algorithm development of non-standard equipment in this example.

The initial data for calculation are the results of the chemical analysis of the mixture being treated in view of the content, nature and phase state of the components. Nominal flow rate is determined by the oxidant stoichiometric ratios for the oxidation reactions. Excess oxidizing agent is depending on the chemical nature of substances. The optimum temperature and flow rate are determined by the work of pilot plant. Oxidant flow rate is adjusted during the experiment. The duration of a complete course of the oxidation reaction is determined during the installation work. A heat balance and material balance of the process, as well as the required volume of the reactor, are determined for a given capacity [1].

The further course of development depends on the volume of the reactor. The question about the number of tubes in the reactor (single-pipe or multi-pipe) can be

solved at this stage. Single-pipe reactor should be used for laboratory research. Multi-pipe reactor is advantageous for industrial implementation purposes. The advantages of the multi-pipe reactor proved theoretically, practically and economically. The smaller diameter of the reactor vessel, the smaller wall thickness are required for easier manufacturability, reliability and safety over the reactor. The advantages are manifested in heat exchange efficiency and better performance under the same reaction volume by improving the hydrodynamic conditions and, ultimately, cost of the product [2]. This is particularly important for allothermic mode, when it is requiring a continuous supply of heat through the reactor wall. Created reactor design includes a body with the necessary number of technological holes. Wherein the housing includes a plurality of pipes incorporated into the top and bottom of the mixer chamber in a common chamber with an opening for exit aperture and vapor mixture to remove solid precipitates.

Accumulated experience today, development and testing SCWO reactors allows as to design and produce reactor total volume up to 25 liters. They can operate at temperatures up to 6500c and a pressure up to 30 MPa.

A separate problem is the choice of material of separate units and the reactor vessel to reduce corrosion. Stronger corrosion in acidic medium (for example, in the processing of chlorine-containing compounds), and particularly where the flow restriction, where the linear velocity increases dramatically the flow of the supercritical fluid. It is above all jets and valves that are standard products. Reduced corrosiveness occurs when (if applicable) medium alkalization, which could take place in case of using of the soda and in case of good choice of the material (special chromium-nickel alloys) for the critical parts, plant components.

Work is carried out with the financial support of the Russian Federation on Minobornauki grant agreement №14.607.21.0126 on October 27, 2015 A unique identifier RFMEFI60715X0126 agreement

Литература

1. Григорьев В.С., Милованов Н.С., Полякова А.А. Методика расчета реактора сверхкритического гидротермального окисления // Труды ГОСНИТИ. – 2014. – Т.116. – С. 31-40.

2. Астафьев М.М., Феоктистов А.И., Григорьев В. С., Федотов А.В., Стрелец А.В. Разработка новой конструкции многотрубного реактора гидротермальной деструкции органических отходов при сверхкритическом состоянии водной среды. // Труды ГОСНИТИ – 2016.Т.124, Ч.2, – С.119-123.

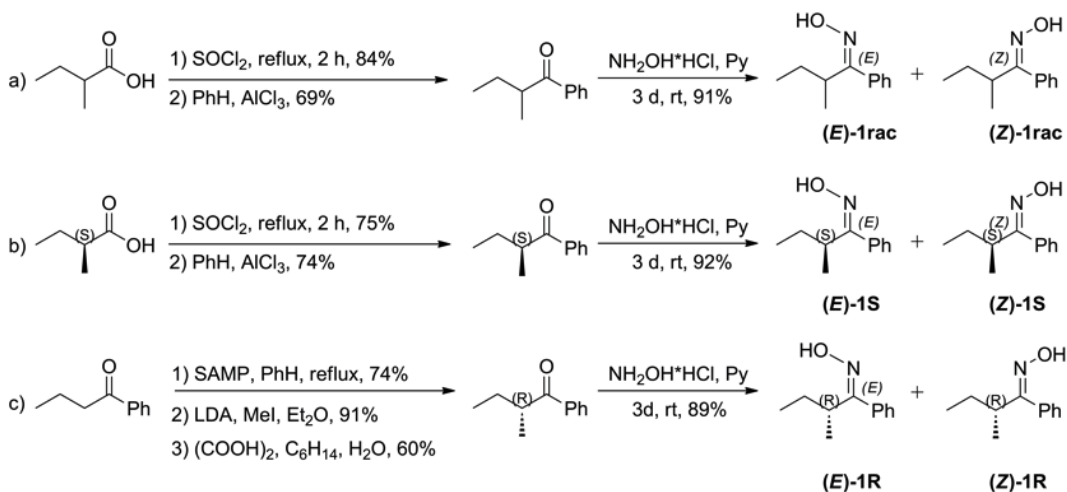
**РАЗДЕЛЕНИЕ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ НЕЗАМЕЩЕННОГО ОКСИМА
ВТОРБУТИЛФЕНИЛКЕТОНА МЕТОДОМ СФХ**

Вацадзе С.З.¹, Медведько А.В.¹, Курзеев С.А.¹, Казанков Г.М.¹, Костенко М.О.^{1,2},
Покровский О.И.², Паренаго О.О.²

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

²ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН, Москва

Синтезированы рацемический и хиральные *O*-незамещенные оксими вторбутилфенилкетона.



Сtereoхимический анализ смесей стереоизомеров проведено с помощью сверхкритической флюидной хроматографии. Также проведен хроматографический анализ соответствующих *орто*-палладированных комплексов (Рис.)

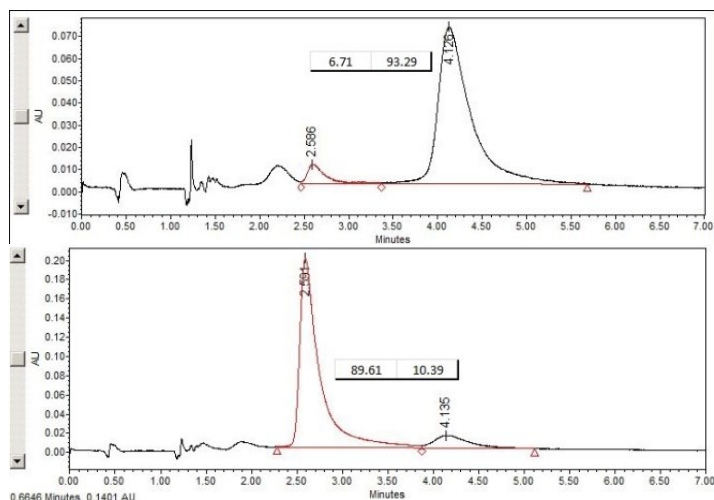


Рис. Хроматограммы палладиевых комплексов оксимов – слева *R*-изомер (е.е. 86%), справа *S*-изомер (е.е. 79%).

[1] Preparation of stereopurecyclopalladatedalkylaromatic oximes and evaluation of esterase-type activity of their palladium complexes / S. Z. Vatsadze, A. V. Medved'ko, S. A. Kurzeev, O. I. Pokrovskiy, O. O. Parenago, I. V. Ananyev, M.O.Kostenko, K. A. Lyssenko, D. A. Lemenovsky, G. M. Kazankov, V. V. Lunin // to be published

CR-1

SEPARATION OF STEREOISOMERS OF SEC-BUTYLPHENYL-KETONE UNSUBSTITUTED OXIME BY SFC METHOD

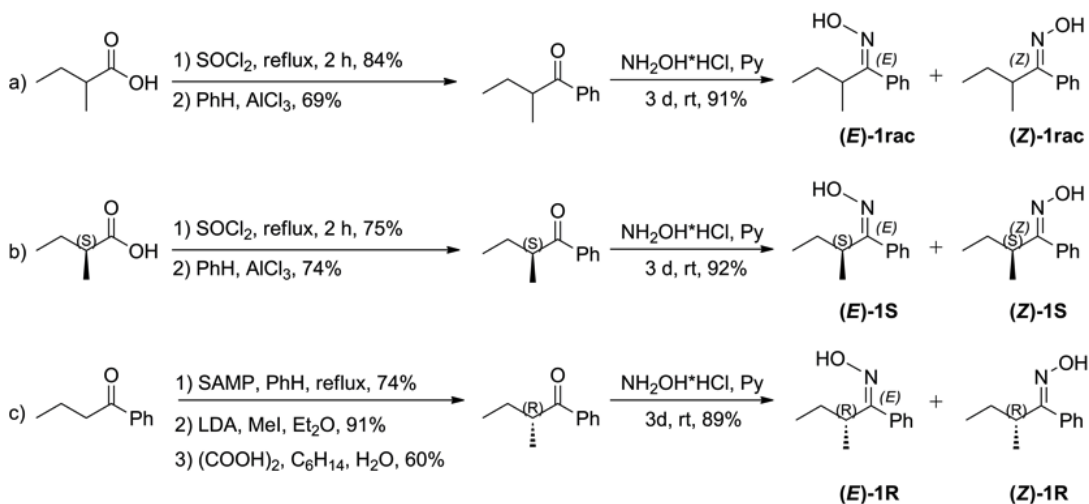
Vatsadze S.Z.¹, Medved'ko A.V.¹, Kurzeev S.A.¹, Kazankov G.M.¹, Kostenko

M.O.^{1,2}, Pokrovskiy O.I.², Parenago O.O.²

¹Faculty of Chemistry of Lomonosov Moscow State University, Moscow

²Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow

We have synthesized racemic and chiral O-unsubstituted oximes of sec-butylphenyl-ketone.



We have done a stereochemical analysis of stereoisomer mixtures by the supercritical fluid chromatography method. We also conducted chromatographic analysis of the corresponding *ortho*-palladium complexes (Fig.)

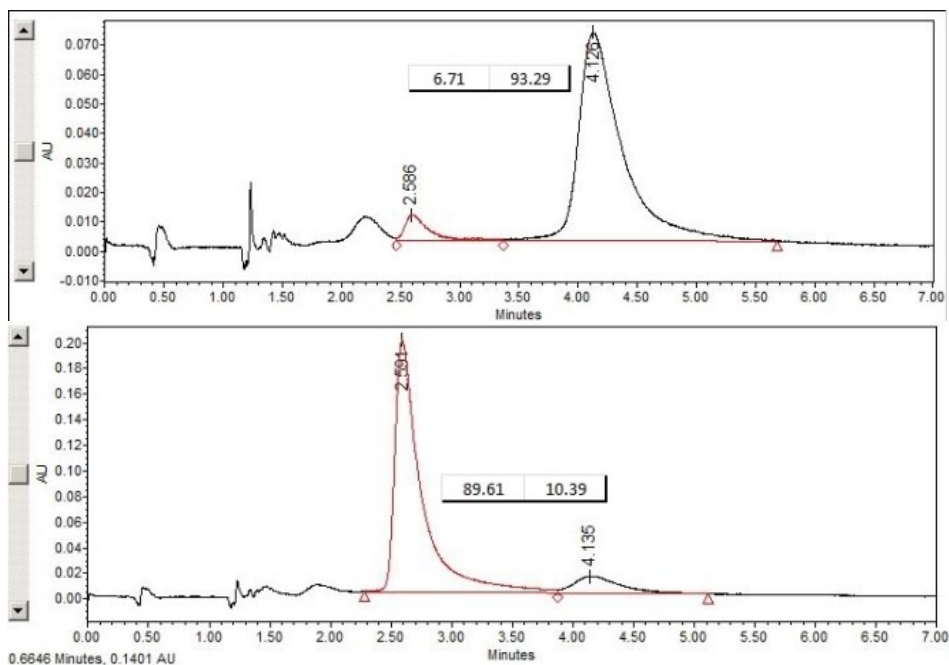


Fig. Chromatograms of oxime palladium complexes – the R-isomer is on the left (e.e. 86%), the S-isomer is on the right (e.e. 79%).

[1] Preparation of stereopurecyclopalladatedalkylaromatic oximes and evaluation of esterase-type activity of their palladium complexes / S. Z. Vatsadze, A. V. Medved'ko, S. A. Kurzeev, O. I. Pokrovskiy, O. O. Parenago, I. V. Ananyev, M.O.Kostenko, K. A. Lyssenko, D. A. Lemenovsky, G. M. Kazankov, V. V. Lunin // to be published

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СКФВитвицкий А.И.*Санкт-Петербург*avitvitskiy@mail.ru

Достоинством CO₂ как СКФ является невысокая критическая температура (T_к), что позволяет работать с термочувствительными веществами. Цель сообщения – показать СКФ с близкими к CO₂ условиями реализации сверхкритического состояния, но с иными дипольными моментами и иной поляризуемостью молекул, что расширяет круг экстрагируемых веществ.

В закрытых двухфазных системах жидкость-газ (в автоклаве) величина равновесного парциального давления P_p (Па) исследуемого вещества связана с температурой T (К) и давлением P (Па) уравнением [1, 2]

$$P_p = \alpha P = (P_m T_m / T) \exp(1 - T_m / T) \quad (1),$$

где α – объёмная или мольная доля исследуемого вещества в газовой фазе; T_m и P_m – индивидуальные предельные коэффициенты-параметры. При этом теплота фазового перехода исследуемого вещества из жидкого состояния в газообразное при температуре T (Q_T, Дж/моль) определяется уравнением

$$Q_T = R(T_m - T) \quad (2),$$

где R = 8,314 Дж/(моль К) – газовая постоянная. Уравнения (1) и (2) применимы в интервале температур от 0 К до T_m. В области сверхкритических температур (T_к < T < T_m) при T = T_к и P_p = P_к Q_T = Q_к = R(T_m - T_к), тогда как при T = T_m и P = P_m величина Q_T = 0 (при T → 0 и P_p → 0 величина Q_T стремится к максимальному значению Q_m = RT_m).

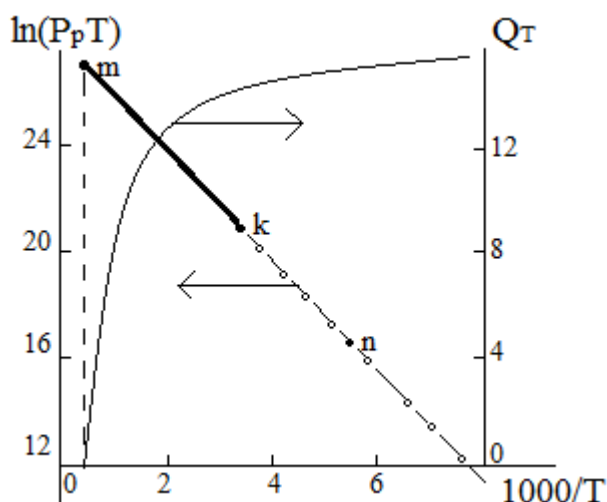
В таблице показаны пределы изменения величин T, P_p и Q_T в области реализации сверхкритического состояния для CO₂, C₂H₆, CClF₃ и CH₃F (T_к и P_к из [3], величины T_m, P_m и Q_к рассчитаны по данным [3] с использованием уравнений (1) и (2)).

Низкотемпературные СКФ

*	CO ₂	C ₂ H ₆	CClF ₃	CH ₃ F
T _k <T<T _m	304.1 ÷ 2248.8	305.4 ÷ 2034.9	302.0 ÷ 2155.0	317.8 ÷ 2330.9
P _k <P _p <P _m	7.328·10 ⁶ ÷5.93·10 ⁸	4.88·10 ⁶ ÷2.02·10 ⁹	3.95·10 ⁶ ÷2.296·10 ⁸	5.88·10 ⁶ ÷4.65·10 ⁸
Q _k >Q _T >0	15.70 ÷ 0	16.92 ÷ 0	17.92 ÷ 0	19.38 ÷ 0

* Размерность: T – К; P_p – Па; Q_T – кДж/моль.

На рисунке на примере C₂H₆ показаны равновесные параметры P_p и T (светлые точки по данным [3]) в координатах ln(P_pT) – 1/T, область реализации сверхкритического состояния (жирная линия), а также рассчитанная по уравнению (2) зависимость величины Q_T от T (характерные точки: m – предельная, k – критическая, n – нормальная для T при P_p = 101325 Па).



Уравнения (1) и (2) универсальны (фундаментальны), так как они применимы для описания фазовых и химических равновесных состояний веществ в исследованных и неисследованных условиях [2].

Работа выполнена по личной инициативе автора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.И.Витвицкий. Пределы сверхкритической области равновесных систем жидкость-газ. // Материалы 8-ой н/п конференции «СКФ: фундаментальные основы, технологии, инновации». 14-19 сентября 2015 в г. Зеленоградск, доклад № 3-5.
2. А.И.Витвицкий. Химические вещества. Условия равновесных состояний и преобразований. Издательство: LAB LAMBERT Academic Publishing, Germany.

Веб-сайт: <https://www.lap-publishing.com>. Индекс ISBN-13: 978-3-330-08416-2, 64 с. Опубликовано 12.05.2017.

3. Новый справочник химика и технолога: Общие сведения. Строение вещества. Физические свойства важнейших веществ. Ароматические соединения. Химия фотографических процессов. Номенклатура органических соединений. Техника лабораторных работ. Основы технологии. Интеллектуальная собственность. Под ред. Москвина А.М. СПб.: Профессионал, 2006, 1464 с.

CR-2

SUPERCRITICAL PARAMETERS OF LOW-TEMPERATURE SCF

Vitvitskiy A.I.

Saint Petersburg

avitvitskiy@mail.ru

Dignity as SCF CO₂ is the low critical temperature (T_c) that allows you to work with thermally sensitive substances. The purpose of the report is to show with SCF close to the CO₂ conditions of the implementation of the supercritical state, but with different dipole moments and polarizability of molecules, which expands the range of extractable substances.

In closed two-phase systems liquid-gas (autoclave) the value of the equilibrium partial pressure P_p (Pa) of analyte associated with the temperature T (K) and pressure P (Pa) equation [1, 2]

$$P_p = \alpha P = (P_m T_m / T) \exp(1 - T_m / T) \quad (1),$$

where α is the volumetric or mole fraction of analyte in the gas phase; T_m and P_m – individual limiting factors-parameters. The heat of the phase transition of analyte from a liquid to gaseous state at a temperature T (Q_T, j/mol) is determined by the equation

$$Q_T = R(T_m - T) \quad (2),$$

where R = 8,314 j/(mol K) – gas constant. Equations (1) and (2) is applicable in the temperature range from 0 K to T_m. In the region of supercritical temperatures (T_c < T < T_m) at T = T_c and P_p = P_c Q_T = Q_c = R(T_m - T_c), whereas at T = T_m and P_p = P_m value is Q_T = 0 (at T → 0 and P_p → 0 value Q_T is committed to the maximum value Q_m = RT_m).

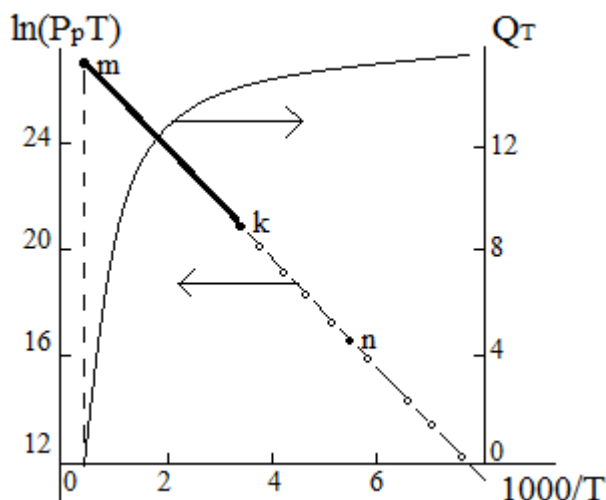
The table shows the range of values of T, P_p and Q_T in the implementation of the supercritical state for CO₂, C₂H₆, CClF₃ and CH₃F (T_c and P_c of [3], the values of T_m, P_m and Q_c are calculated according to [3] using the equations (1) and (2).

Low-temperature SCF

*	CO ₂	C ₂ H ₆	CClF ₃	CH ₃ F
T _k <T<T _m	304.1 ÷ 2248.8	305.4 ÷ 2034.9	302.0 ÷ 2155.0	317.8 ÷ 2330.9
P _k <P _p <P _m	7.328·10 ⁶ ÷5.93·10 ⁸	4.88·10 ⁶ ÷2.02·10 ⁹	3.95·10 ⁶ ÷2.296·10 ⁸	5.88·10 ⁶ ÷4.65·10 ⁸
Q _k >Q _T >0	15.70 ÷ 0	16.92 ÷ 0	17.92 ÷ 0	19.38 ÷ 0

* Dimension: T – K; P_p – Pa; Q_T – kJ/mol.

The figure in the example shown C₂H₆ equilibrium parameters P_p and T (the bright point according to [3]) in the coordinates ln(P_pT) – 1/T, the area of the implementation of the supercritical state (thick line) and calculated by equation (2) the dependence of Q_T on T (KeyPoint: m – limit, k – critical, n – T if P_p = 101325 Pa).



Equations (1) and (2) are universal (fundamental), as they are applicable for describing phase and chemical equilibrium of substances [2] in explored and unexplored conditions.

The work is done on the personal initiative of the author.

BIBLIOGRAPHY

1. A.I.Vitvitskiy. The limits of the supercritical region of equilibrium systems liquid-gas. // The proceedings of 8-th Conference “Baltic Supercritical 2015” in Zelenogradsk, rep. CR-5.
2. A.Vitvitskiy. Chemical Substances. Conditions of equilibrium states and transformations. LAB LAMBERT Academic Publishing, Germany. <https://www.lap-publishing.com>. ISBN-13: 978-3-330-08416-2, 64 p. Published 2017.05.12.

3. New reference book for chemist and technologist: General information. The structure of the substance. Physical properties of important substances. Aromatic compounds. Chemistry of photographic processes. Nomenclature of organic compounds. Technique of laboratory works. The basics of technology. Intellectual property. Ed. by Moskvin, A. M., SPb.: Professional, 2006, p. 1464.

РЕГЕНЕРАЦИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Гайсина А.У.¹, Мурзабекова А.Б.¹, Гаеткулова Г.К.^{1,2}, Смоляева А.И.¹,

Хамзин Ю.А.^{1,2}, Каримова А.Р.^{1,2}

¹*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа*

²*ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ», Уфа*

alfiagaysina@gmail.com

Одной из наиболее важных проблем современной нефтепереработки, а также нефтехимии является нестабильность используемых в этих процессах гетерогенных катализаторов, которая вызвана образованием на их поверхности кокса, блокирующих активные центры и, как следствие, снижающих эффективность каталитически активного компонента. Поэтому практически во всех промышленных технологиях, где используется углеводородное сырье, обязательно предусматривается стадия регенерации отработанных катализаторов [1]. Применение традиционных методов регенерации изменяет морфологию катализаторов, что уменьшает срок их службы. Широко применяемый способ восстановления отработанных катализаторов путем выжигания кокса в токе воздуха зачастую приводит к спеканию каталитически активного компонента – уменьшению удельной поверхности и изменению пористой структуры. Структура, формирующаяся при спекании, мало устойчива, она склонна к дальнейшему уплотнению и кристаллизации. В связи с этим перед авторами стала задача поиска альтернативных методов регенерации дезактивированных коксом катализаторов, не меняющих их морфологические характеристики, а также отвечающих жестким требованиям реализации экологически чистых технологий каталитических процессов [2,3].

Авторами была проведена работа по изучению регенерации катализаторов процессов среднетемпературной изомеризации и гидрооблагораживания с использованием сверхкритических флюидных сред. Выбранные флюидные растворители имеют следующие критические параметры CO₂: T=31°C, P=7,4

МПа. Было определено влияние условий регенерации на каталитическую активность исследуемых образцов.

Установлено что, в процессе регенерации катализатора среднетемпературной изомеризации с использованием смеси СКФ-СО₂ является более эффективным и позволяет восстановить показатели активности до уровня свежего катализатора: селективность – 94,14 % масс.; конверсия – 69,98 % масс.; выход – 65,88 %масс. В процессе регенерации катализатора процесса гидрооблагораживания бензиновой фракции удалосьвосстановить активность катализатора, с глубиной обессеривания 99 % [4].

Проведенные научно-исследовательские работы демонстрируют свою перспективность, а полученные данные могут послужить основой для разработки промышленного варианта экстрактивной регенераций гетерогенных катализаторов нефтепереработки и нефтехимии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1.Лунин В.В., Тундо П., Локтева Е.С. «Зеленая» химия в России. Сб.статей – М.:МГУ. 2004.225 с
2. Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов. М.: Наука, 2001. 209 с.
3. Масагутов Р.М., Морозов Б.Ф., Кутепов Б.И. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии. М.: Химия, 1987. 141с.
4. Хамзин Ю.А., Хакимов В.Н., Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Ипатова Е.А., Дойницына Л.С., Имашев У.Б., Удалова Е.А Регенерация катализатора среднетемпературной изомеризации в среде сверхкритического диоксида углерода, модифицированного изоалканами С₅-С₆.

CR-3

**REGENERATION BY SUPERCRITICAL FLUID OF OIL REFINING AND
PETROCHEMICAL CATALYSTS**

Gaysina A.U.¹, Murzabekova A.B.¹, Gaetkulova G.K.^{1,2}, Smolyaeva A.I.¹,
Khamzin U.A.^{1,2}, Karimova A.R.^{1,2}

¹*Ufa state petroleum technological university, Ufa*

²*SUE «Institute of petroleum refining and petrochemistry of RB», Ufa*

alfiagaysina@gmail.com

The results of investigations of regeneration by supercritical fluid of the catalyst of medium temperature isomerization and hydroforming. Fluid solvents (CO₂) have following critical value: T=31°C, P=7,4MPa. The effect of regeneration conditions on the catalytic activity of the investigated catalysts is discussed. During the regeneration of the catalyst of the hydroforming process of the gasoline fraction, it was possible to reduce the activity of the catalyst with a desulfurization depth of 99%.

ЛОКАЛИЗАЦИЯ И ПОДВИЖНОСТЬ НИТРОКСИЛЬНЫХ СПИНОВЫХ ЗОНДОВ В МАТРИЦАХ ПОЛИКАРБОНАТА И ПОЛИЛАКТИДА

Чумакова Н.А., Голубева Е.Н., Кузин С.В., Громов О.И., Воробьев А.Х.

МГУ им. М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва

ser.12.08@yandex.ru

Насущной задачей современного медицинского материаловедения является использование синтетических полимерных материалов для создания микронизированных лекарственных форм и временных протезов различных тканей и органов (матриков). В настоящее время активно развиваются технологии изготовления таких форм при помощи сверхкритических флюидных растворителей. Одной из важных задач является введение в полимерную матрицу биологически активного вещества на этапе её сверхкритической обработки. При этом необходимо контролировать равномерность распределения допантов полимере, а также оценивать возможность взаимодействия введенных молекул с полимерной матрицей. Настоящая работа посвящена диагностике полимерных материалов, импрегнированных органическими молекулами, при помощи спектроскопии электронного парамагнитного резонанса.

Проведена импрегнация поликарбоната на основе бисфенола А и D,L-полилактида стабильным парамагнитным веществом ТЕМПОН (2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксид) в среде сверхкритического диоксида углерода. Изучено влияние параметров импрегнации на макроскопическую и микроскопическую равномерность распределения допанта в полимерной матрице. На основании численного моделирования спектров ЭПР образцов, зарегистрированных при различных температурах, определены характеристики вращательной подвижности парамагнитных молекул в матрицах поликарбоната и полилактида. Показано, что вращательная подвижность ТЕМПОН в полилактиде ($T_g \sim 50^\circ\text{C}$) при комнатной температуре заторможена и мало отличается от вращательной подвижности этого радикала в поликарбонате ($T_g \sim 140^\circ\text{C}$). Эффективные времена вращательной корреляции в полилактиде и

поликарбонате составляют $8 \cdot 10^{-9}$ с и $6 \cdot 10^{-9}$ с соответственно. Установлено наличие значительного распределения допирующих молекул по вращательной подвижности в обоих полимерах. Такое распределение является характерным для аморфных полимеров и может быть интерпретировано в терминах различной локализации допирующих молекул в полимерной матрице.

В качестве иллюстрации на рисунке 1 приведены спектры ЭПР радикала ТЕМПОН в полилактиде и поликарбонате, зарегистрированные при комнатной температуре и при температуре 90К (в жестком пределе). Видно, что форма спектров при комнатной температуре в обоих полимерах близка к форме спектров в отсутствие вращения парамагнитных молекул.

Вероятно, причиной низкой подвижности ТЕМПОН в полилактиде является взаимодействие парамагнитных молекул с молекулами матрицы. Для проверки этой гипотезы методами квантовой химии рассчитаны возможные структуры комплексов нитроксильных радикалов ТЕМПО (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид) с молекулами дилактида и определены параметры спин-гамильтониана этих комплексов. Показано, что рассчитанные параметры близки к экспериментальным значениям, полученным для образцов полилактида, допированных молекулами ТЕМПО.

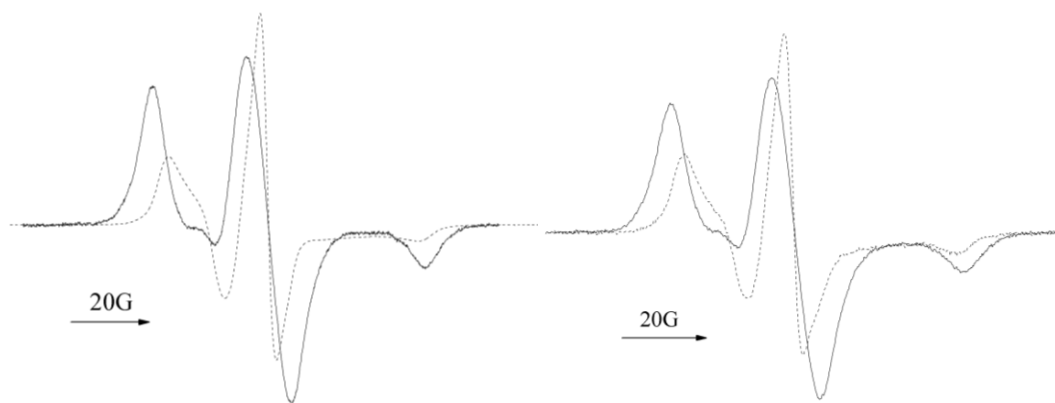


Рис. 1. Сравнение спектров ЭПР ТЕМПОН в поликарбонате (слева) и полилактиде (справа), зарегистрированных при 90К (сплошная линия) и 295К (пунктирная линия).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 16-03-00333, 17-02-00445).

CR-4

**LOCALISATION AND MOBILITY OF NITROXYL SPIN PROBES IN
POLYCARBONATE AND POLYLACTIDE MATRICES**

Chumakova N.A., Golubeva E.N., Kuzin S.V., Gromov O.I., Vorobiev A.Kh.

MSU, Chemistry Department, Moscow

ser.12.08@yandex.ru

Actual problem of modern medical material science is use of synthetic polymeric materials for creation micronized dosage form and temporary prostheses of various tissues and organs. At present, technologies of such materials production on the basis of supercritical fluid solvents are actively developing. One of important problem is to introduce a biologically active substance into polymeric matrix at the stage of its supercritical treatment. It is necessary to control dopant distribution uniformity in polymer and also to estimate interaction between introduced molecules and polymeric matrix. The present work deals with the diagnostics of polymeric materials impregnated with organic molecules by means of electron paramagnetic resonance spectroscopy.

Impregnation of polycarbonate based on bisphenol A and D,L-poly lactide with stable paramagnetic substance TEMPON (2,2,6,6-tetramethyl-4-oxopiperidine-1-oxyl) in supercritical CO₂ was performed. The influence of the impregnation parameters on macroscopic and microscopic uniformity of dopant distribution in polymeric matrix was studied. Characteristics of rotational mobility of paramagnetic molecules in polylactide and polycarbonate were defined on the basis of numerical modelling of EPR spectra recorded at different temperatures. It was obtained that rotational mobility of TEMPON molecules in polylactide ($T_g \sim 50^\circ\text{C}$) at room temperature is low and very close to rotational mobility of this radical in polycarbonate ($T_g \sim 140^\circ\text{C}$). Effective rotational correlation times in polylactide and polycarbonate at room temperature come to $8 \cdot 10^{-9}$ s and $6 \cdot 10^{-9}$ s respectively. Significant rotation mobility distribution of doping molecules in both polymers was found. Such distribution is common for amorphous polymers and can be interpreted in terms of various localization of doping molecules in polymeric matrix.

As illustration, the spectra of radical TEMPON in polycarbonate and polylactide recorded at 90K (rigid limit) and at room temperature are presented in Fig. 1. It is clear that the shape of spectra at room temperature in both polymers is close to those in rigid limit.

Probably, the reason of low mobility of TEMPON in polylactide consists in the interaction between paramagnetic molecules and molecules of matrix. To verify this hypothesis the probable structures of complexes «nitroxide radical TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) – dilactide molecule» were calculated by quantum chemistry methods and parameters of Spin-Hamiltonian of these complexes were obtained. Calculated parameters were found to be close to experimental ones for TEMPO in polylactide.

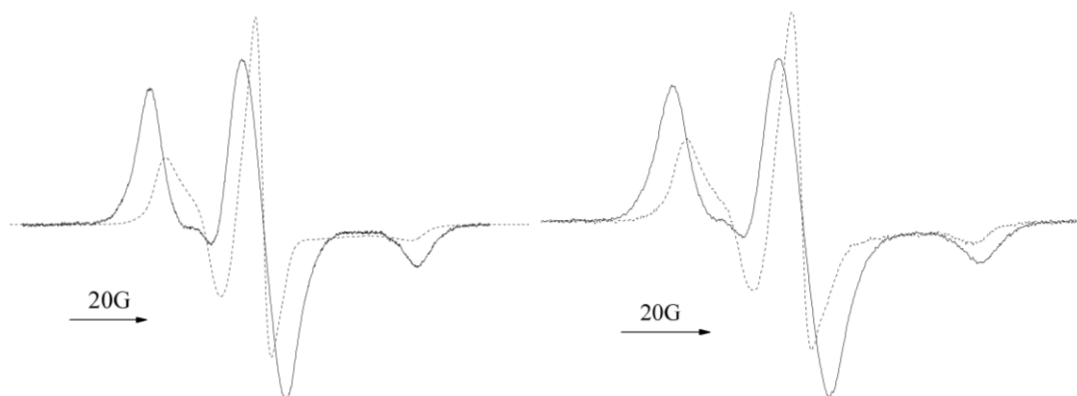


Fig. 1. Comparison of TEMPON in polycarbonate (on the left) and polylactide (on the right) EPR spectra registered at 90K (solidline) and 295K (dottedline).

The research was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grants 16-03-00333, 17-02-00445).

СИНТЕЗ НАНОТРУБОК В СИСТЕМЕ MgO-SiO₂-TiF₄-H₂O В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Масленникова Т.П., Гатина Э.Н., Пивоварова Л.Н.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург

maslennikova.tp@iscras.ru

В работе проведено исследование влияния температурного фактора гидротермальной реакции и природы гидротермальной среды (включая соотношение гидроксид/соль щелочного металла) на образование и морфологию наночастиц в системе MgO-SiO₂-TiF₄-H₂O с выявлением параметров и возможностью синтеза гидросиликатных нанотрубок Mg₃Si₂O₅(OH)₄, содержащих в своей структуре титан.

Вариация и соотношение компонентов в гидротермальном растворе было следующим : MgO/SiO₂/TiF₄ 1.0/1.0/0.2 (0.4, 0.6). Нанотрубчатая фаза была получена в каждом из синтезов. Однако следует отметить, что в качестве примесей практически всегда наблюдались дигидроксид-оксид титана TiO(OH)₂, титанат магния, в некоторых случаях наблюдалось появление оксида титана (IV) (анатаза). При концентрации NaOH менее 1 масс.% и температуре синтеза до 350°C было обнаружено присутствие фазы монтмориллонита (Na,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂*nH₂O, который является предшественником фазы хризотила.

По данным ПЭМ также установлено присутствие, как пластинчатых форм, так и трубок слоистого гидросиликата. В некоторых случаях был зафиксирован оксид титана (IV).

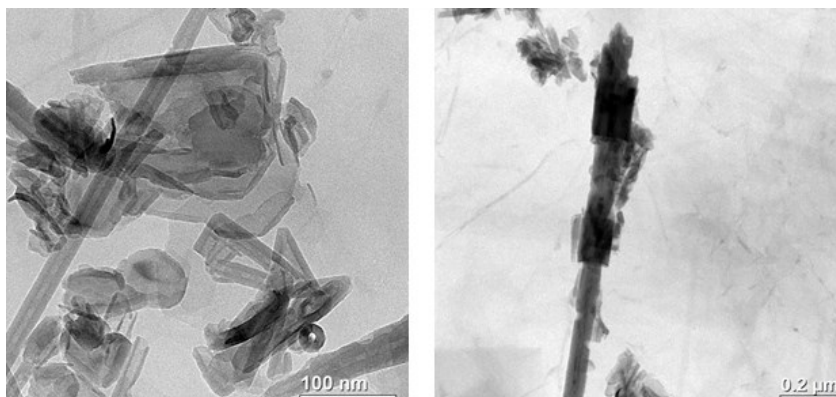


Рис – Просвечивающая электронная микроскопия образцов, синтезируемых в системе $\text{MgO-SiO}_2\text{-TiF}_4\text{-H}_2\text{O(NaOH)}$ (температура синтеза – 350°C , давление 70 МПа, продолжительность 24 ч, 1 % масс. NaOH), соотношение оксидов и фторида 1:1:0.4.

Таким образом, установлено, что при добавлении фторида титана в систему $\text{MgO-SiO}_2\text{-TiF}_4\text{-H}_2\text{O(NaOH)}$ для получения преимущественно трубчатой фазы необходимо увеличить концентрацию щелочи в гидротермальном растворе как минимум до 2 масс. %.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 16-33-60201 мол_а_дк.)

SYNTHESIS OF NANOTUBES IN THE MgO-SiO₂-TiF₄-H₂O SYSTEM UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

Maslennikova T.P., Gatina E.N., Pivovarova L.N.

Institute of silicate chemistry, Saint-Petersburg

maslennikova.tp@iscras.ru

For the series of syntheses, when titanium fluoride (IV) was used as the titanium-containing component, the results obtained are presented below.

The variation and the ratio of the components in the hydrothermal solution was as follows: MgO / SiO₂ / TiF₄ 1.0 / 1.0 / 0.2 (0.4, 0.6). As in the case of titanium (IV) oxide, the nanotubular phase was obtained in each of the syntheses. However, it should be noted that TiO(OH)₂ dihydroxide-titania, magnesium titanate were almost always observed as impurities, in some cases titanium (IV) oxide anatase was observed. At a NaOH concentration of less than 1 wt. % and a temperature of up to 350°C, the presence of the montmorillonite (Na,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂·nH₂O phase, which is a precursor of the chrysotile phase, was detected.

According to the TEM image (Fig.), the presence of both lamellar forms and layered hydrosilicate tubes was also established. In some cases, titanium oxide (IV) was detected.

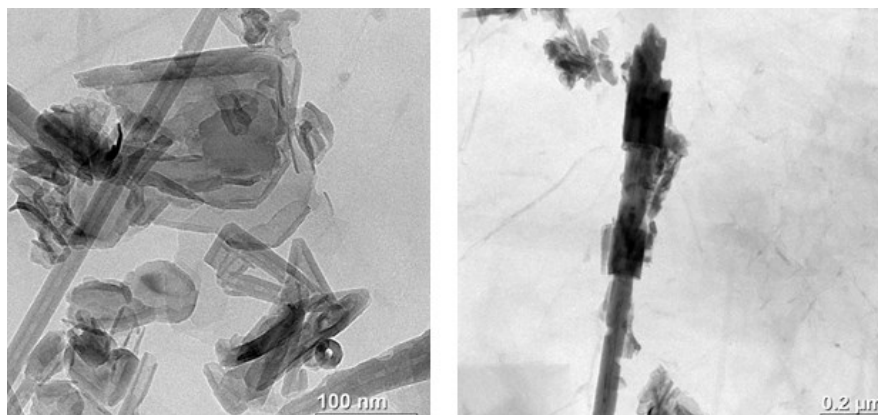


Fig. - Translational electron microscopy of samples synthesized in the system

MgO-SiO₂-TiF₄-H₂O (NaOH) (synthesis temperature 350 ° C, pressure 70 MPa, duration 24 hours, 1 wt. % NaOH), the ratio of oxides and fluoride is 1: 1: 0.4.

Thus, when titanium fluoride is added to the MgO-SiO₂-TiF₄-H₂O (NaOH) system in order to obtain a predominantly tubular phase, it is necessary to increase the concentration of alkali in the hydrothermal solution to at least 2 wt. %.

The work was supported by the RFBR grant (project No. 16-33-60201 mol_a_dk.)

**НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ В
СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА
(SUPERCRITICAL ANTI SOLVENT–SAS)**

Нестеров Н.С.¹, Смирнов А.А.¹, Пахарукова В.П.¹, Мартьянов О.Н.^{1,2}

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

Поиск новых и совершенствование уже известных подходов к синтезу катализаторов и функциональных материалов с заданными свойствами является важной и актуальной задачей. Так, например, при использовании традиционных методов приготовления катализаторов, таких как пропитка или же осаждение, происходит образование большого количества стоков, содержащих нитраты, которые часто используются в качестве предшественников гетерогенных катализаторов.

В настоящее время одним из динамично развивающихся направлений в области синтеза гетерогенных катализаторов, позволяющих избежать вышеупомянутых недостатков, является использование сверхкритических флюидов (СКФ). Уникальные свойства СКФ, такие как быстрая диффузия, отсутствие поверхностного натяжения и др. позволяют синтезировать материалы с необычным строением и свойствами, которые невозможно достичь традиционными методами [1–3]. Среди различных подходов, использующих сверхкритическое состояние вещества, метод осаждения в среде сверхкритического диоксида углерода (СК CO₂) заслуживает особое внимание не только благодаря его экологической чистоте, но и возможности получения различных гетерогенных катализаторов с заданными свойствами.

В данной работе нами впервые предложен оригинальный метод синтеза высоконаполненных многокомпонентных металлических катализаторов [4]. На примере Ni-Сисистем показано, что совместное осаждение солей предшественников и золь SiO₂ в среде СК CO₂ позволяет получать гетерогенные катализаторы с различным размером и фазовым составом

биметаллических наночастиц. Использование золя SiO_2 позволяет значительно увеличить дисперсность металлических частиц и препятствует их спеканию. Использование небольших (до 9 % масс.) добавок воды в растворах солей предшественников стимулирует образование твердого раствора замещения $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$ без фазового расслоения на отдельные обогащенные фазы Ni и Cu. Разработанные методы позволяют синтезировать эффективные Ni-Cu гетерогенные катализаторы процессов паровой гидродеоксигенации, разложения метана, быстрого пиролиза нефти, синтеза углеродных нановолокон, каталитического дехлорирования и др. Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0001)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pakharukova V.P. et al. Structure and morphology evolution of silica-modified pseudoboehmite aerogels during heat treatment // J. Solid State Chem. Elsevier, 2016. Vol. 233. P. 294–302.
2. Chernov A.I. et al. Optical properties of silica aerogels with embedded multiwalled carbon nanotubes // Phys. status solidi. 2016. Vol. 253, № 12. P. 2440–2445.
3. Nesterov N.S. et al. A COMPARATIVE FMR STUDY OF THE REDUCTION OF Co-CONTAINING CATALYSTS FOR THE FISCHER-TROPSCH PROCESS IN HYDROGEN AND SUPERCRITICAL ISOPROPANOL // J. Struct. Chem. 2016. Vol. 57, № 1.
4. Nesterov N.S. et al. The facile synthesis of Ni-Cu catalysts stabilized in SiO_2 framework via a supercritical antisolvent approach // J. Supercrit. Fluids. Elsevier B.V., 2016. Vol. 112. P. 119–127.

**THE SYNTHESIS OF BIMETAL HETEROGENEOUS CATALYSTS VIA
SUPERCRITICAL ANTISOLVENT PRECIPITATION:
NEW APPROACHES AND FRONTIERS**

Nesterov N.S.¹, Smirnov A.A.¹, Pakharukova V.P.¹, Martyanov O.N.^{1,2}

¹*Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk*

The development of new and effective approaches for the synthesis of multicomponent metal catalysts, supports and other functional materials with specific properties are important, relevant and of current interest for modern industry. For example, the traditional methods for catalysts preparation such as impregnation or precipitation are accompanied by large expenditure of raw materials and huge amount of wastes usually containing nitrates as precursors of heterogeneous catalysts.

At present the use of supercritical fluids (SCFs) is one of the fast developing trends in the synthesis of heterogeneous catalysts, which allow avoiding the disadvantages mentioned. The unique properties such as a fast diffusion, the absence of surface tension and others make it possible to synthesize the materials with unique structure and properties, which cannot be achieved by traditional methods [1-3]. Among the various approaches using the supercritical media, the method of precipitation in supercritical carbon dioxide (SC CO₂) deserves special attention not only because of its ecological purity, but also due to the possibility obtaining the various heterogeneous catalysts with specific properties.

In this work we first suggest the original method for the synthesis of highly loaded multicomponent metal catalysts [4]. As an example, it has been shown that the coprecipitation of Ni and Cu metal precursors along with the SiO₂ sols in SC CO₂ allows synthesizing the heterogeneous catalysts with different size and phase composition of bimetallic nanoparticles. The use of SiO₂ sol makes it possible to increase significantly the dispersion of metal particles and prevent their sintering. The use of small water additives (up to 9 vol. %) in solutions of precursors salts stimulates the formation of a solid Ni_{1-x}Cu_x solution without phase separation and crystallization of separate Ni and Cu based phases. The developed methods allow

synthesizing the effective Ni-Cu heterogeneous catalysts for the processes of steam hydrodeoxygenation, methane decomposition, rapid pyrolysis of biooil, synthesis of carbon nanofibers, catalytic dechlorination, etc. This work was performed within the framework of project 0303-2016-0001 of Federal Agency for Scientific Organizations for Boreskov Institute of Catalysis.

References

1. Pakharukova V.P. et al. Structure and morphology evolution of silica-modified pseudoboehmite aerogels during heat treatment // *J. Solid State Chem.* Elsevier, 2016. Vol. 233. P. 294–302.
2. Chernov A.I. et al. Optical properties of silica aerogels with embedded multiwalled carbon nanotubes // *Phys. status solidi.* 2016. Vol. 253, № 12. P. 2440–2445.
3. Nesterov N.S. et al. A COMPARATIVE FMR STUDY OF THE REDUCTION OF Co-CONTAINING CATALYSTS FOR THE FISCHER-TROPSCH PROCESS IN HYDROGEN AND SUPERCRITICAL ISOPROPANOL // *J. Struct. Chem.* 2016. Vol. 57, № 1.
4. Nesterov N.S. et al. The facile synthesis of Ni-Cu catalysts stabilized in SiO₂ framework via a supercritical antisolvent approach // *J. Supercrit. Fluids.* Elsevier B.V., 2016. Vol. 112. P. 119–127.

РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ LD-145 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Хазипов М.Р.², Сагдеев К.А.¹, Галимова А.Т.¹, Кожеватов В.А.¹, Сагдеев А.А.¹,
Гумеров Ф.М.²

¹*Нижекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО
КНИТУ, Нижнекамск*

²*Казанский национально-исследовательский технологический университет,
Казань*

2351092@mail.ru

Регенерация катализаторов является одной из ключевых проблем в обеспечении технико-экономической эффективности подавляющего большинства нефтепереработки и нефтехимии.

Одним из перспективных методов регенерации закоксованных катализаторов является процесс сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ). В этом случае рабочая среда, находящаяся в сверхкритическом флюидном состоянии, уникальным образом сочетает в себе растворяющую способность, традиционно присущую жидким органическим растворителям, а также низкую вязкость и высокую диффузионность, характерные газообразным средам. Последнее обеспечивает высокие массообменные характеристики процессам с участием сверхкритических флюидов [1].

Настоящая работа посвящена изучению возможности использования сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂) для регенерации отработанного никель – молибденового катализатора марки LD-145 .

Как известно наиболее частой причиной дезактивации катализаторов гидрирования является блокировка активной поверхности, вследствие отложения достаточно больших количеств продуктов уплотнения [2]. Анализ ИК спектра дезактивированного катализатора LD 145 (рис. 1) свидетельствует о наличии алканов с полосой поглощения 722 см⁻¹, нафтенов – 970, 1028 см⁻¹, алкилбензолов – 695 см⁻¹.

Процесс регенерации катализатора проводился на экспериментальной установке, защищенной патентами РФ [3.4] с использованием чистого СК-СО₂ при давлениях 10, 20 МПа и температуре 473 К (рис.2). С повышением давления увеличивается плотность СО₂, и, следовательно, его растворяющая способность. При этом наблюдается уменьшение первоначальной массы катализатора, что указывает на принципиальную возможность удаления отложений обсуждаемым методом.

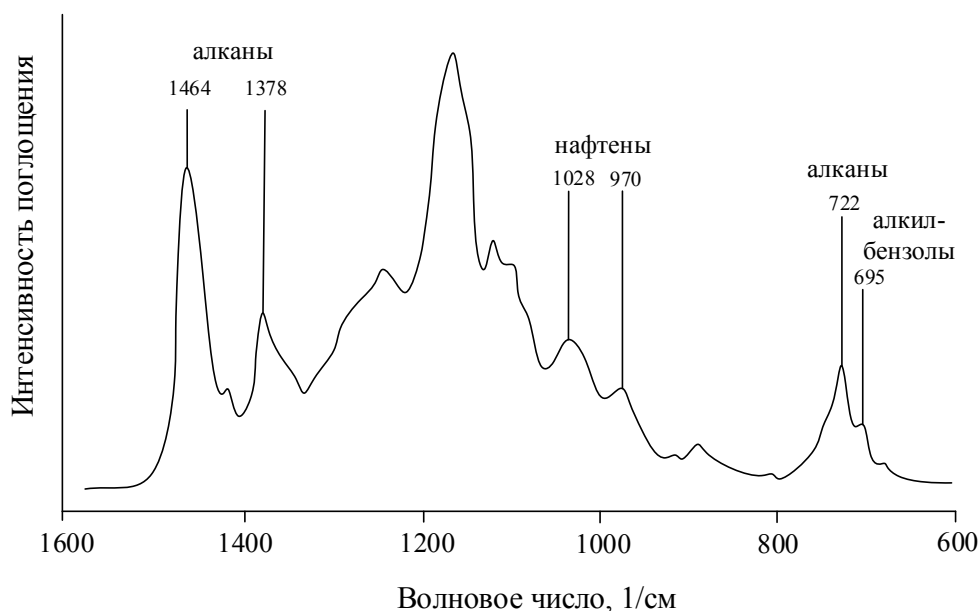


Рис. 1 – ИК спектр экстракта дезактивированного катализатора LD–145

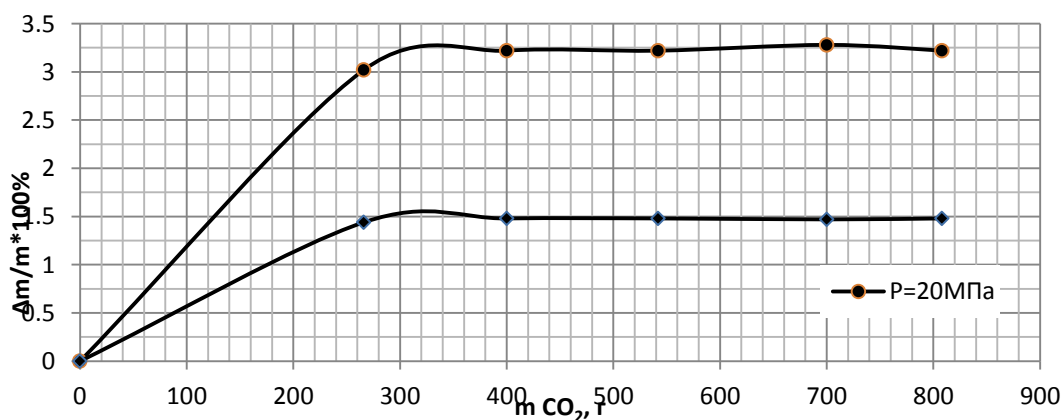


Рис. 2 – Кинетика СКФЭ процесса регенерации катализатора при T = 473 К

Литература

1. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров / Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гуменова. - Казань : Изд-во «ФЭН», 2000. – 328 с.
2. Катализаторы: Регенерация с использованием сверхкритического флюидного CO₂-экстракционного процесса : монография / Ф.М. Гумеров, А.А. Сагдеев, Т.Р. Билалов, Р.Ф. Галлямов, К.А. Сагдеев [и др.]; общ. ред. профессора Ф.М. Гуменова. – Казань : Изд-во «Отечество», 2015. – 264 с.
3. Патент на полезную модель №133012 RU опубл. 10.10.2013. Бюл. №28.
4. Патент на полезную модель №163707 RU опубл. 10.08.2016. Бюл. №22.

CR-7

REGENERATION OF HYDROGENATION CATALYST LD-145 USING SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION

Hazipov M.R.², Sagdeev K.A.¹, Galimova A.T.¹, Kozhevnikov V.A.¹, Sagdeev A.A.¹,
Gumerov F.M.²

¹ *Nizhnekamsk Chemical Technology Institute, Nizhnekamsk*

² *Kazan National Research Technological University, Kazan*

2351092@mail.ru

Catalyst regeneration is one of the key problems in ensuring the technical and economic efficiency of the vast majority of oil refining and petrochemicals.

One promising method for regenerating coked catalysts is the process of supercritical fluid extraction (SCFE). In this case, the working medium in the supercritical fluid state uniquely combines the dissolving power traditionally inherent in liquid organic solvents, as well as the low viscosity and high diffusivity characteristic of gaseous media. The latter provides high mass-transfer characteristics to processes involving supercritical fluids [1].

The present work is devoted to the study of the possibility of using supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) for regeneration of the worked out nickel-molybdenum catalyst grade LD-145.

As is known, the most common reason for the deactivation of hydrogenation catalysts is the blocking of the active surface, due to the deposition of sufficiently large quantities of seal products [2]. Analysis of the infrared (IR) spectrum of the deactivated catalyst LD 145 (Figure 1) indicates the presence of alkanes with an absorption band of 722 cm⁻¹, naphthenes - 970, 1028 cm⁻¹, alkylbenzenes 695 cm⁻¹.

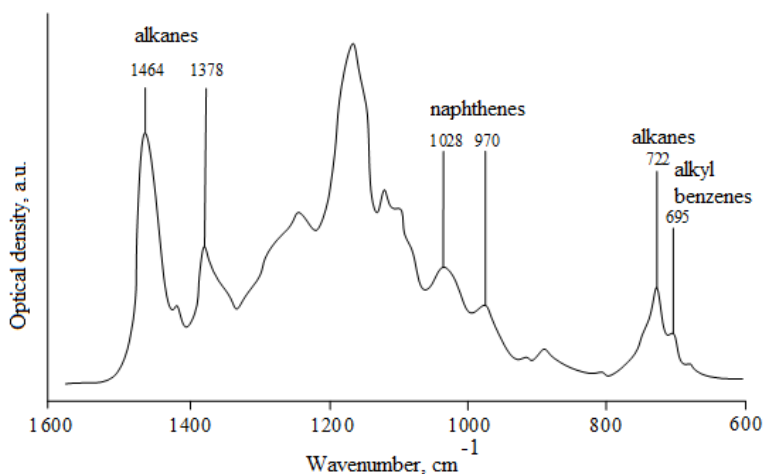


Figure 1 - IR spectrum of extract of deactivated catalyst LD-145

The process of catalyst regeneration was carried out in an experimental setup protected by RF patents [3, 4] using pure SC-CO₂ at pressures of 10, 20 MPa and a temperature of 473 K (Figure 2). As the pressure increases, the density of CO₂ increases, and, consequently, increases its dissolving power. At the same time, a decrease in the initial mass of the catalyst is observed, which indicates a principal possibility of removal of sediments by the method discussed.

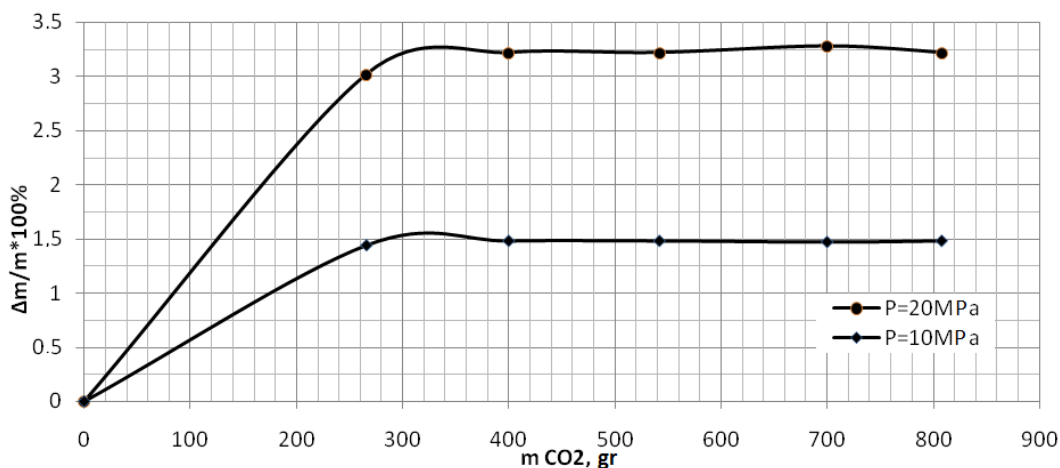


Figure 2 - Kinetics of the SCFE process of catalyst regeneration at $T = 473$ K
References

1. Sub- and supercritical fluids in polymer processing processes / F. M. Gumerov, A. N. Sabirzyanov, G. I. Gumerova. - Kazan: Publishing house "FEN", 2000. - page 328
2. Catalysts: Regeneration using supercritical fluid CO₂-extraction process: monograph / F. M. Gumerov, A. A. Sagdeev, T. R. Bilanov, R. F. Galyamov, K. A.

Sagdeev (and others); gen. ed. of professor F. M. Gumerov - Kazan: Publishing house "Otechestvo", 2015 - page 264

3. The patent for utility model №133012 RU publ. 10/10/2013. Bul. №28.

4. The patent for utility model №163707 RU publ. 08/10/2016. Bul. №22.