



Материалы
XI Всероссийской школы-конференции молодых учёных
«Сверхкритические флюидные технологии в решении
экологических проблем»

29 июня – 01 июля 2020 г.

г. Архангельск

2020

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
СЕВЕРНЫЙ (АРКТИЧЕСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РАН
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
КОМПЛЕКСНОГО ИЗУЧЕНИЯ АРКТИКИ ИМЕНИ АКАДЕМИКА
Н.П. ЛАВЕРОВА РАН
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ПРАВИТЕЛЬСТВО АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ
ЖУРНАЛ «СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ: ТЕОРИЯ И
ПРАКТИКА»**

Материалы

**XI Всероссийской школы-конференции молодых
учёных «Сверхкритические флюидные
технологии в решении экологических проблем»**

29 июня – 01 июля 2020 г.

г. Архангельск

2020

УДК 504:66(082)

ББК 20.1:35.71я43

С24

XI Всероссийская школа-конференция молодых учёных «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» проводится при финансовой поддержке Правительства Архангельской области и гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект №20-03-22007 Онлайн-конференции «XI Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем»)

Редакционная коллегия:

К.Г. Боголицын, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ;

Т.Э. Скребец, кандидат химических наук, доцент.

С24 Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: Материалы докладов XI Всероссийской школы-конференции молодых учёных (29 июня – 01 июля 2020 года) – Архангельск, 2020. САФУ. – 120 с.: ил.

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

Материалы публикуются в авторской редакции.

ISBN 978-5-4253-0734-7

СОДЕРЖАНИЕ

<i>А.Т. Лебедев</i> ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ В ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ	7
<i>Д.В. Овчинников, Д.И. Фалёв, Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков</i> ЭКСПРЕССНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕНТАЦИКЛИЧЕСКИХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ / ТАНДЕМНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ	8
<i>М.Г. Киселев, Д.Л. Гурина, Р.Д. Опарин, И.А. Ходов, А.А. Дышин</i> ПРОЦЕССЫ НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРОВ И СОРБЦИЯ НА НИХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ	12
<i>Е.М. Зубанова, Е.Н. Голубева, Е.А. Немец, В.И. Севастьянов</i> МЕТОД СПИНОВОГО ЗОНДА ДЛЯ ОЦЕНКИ ГИДРОФИЛЬНОСТИ СШИТЫХ БИОПОЛИМЕРОВ НА ПРИМЕРЕ ЖЕЛАТИНОВ	13
<i>О.И. Громов, А.В. Петрунин, Н.В. Минаев, Е.Н. Голубева</i> СПЕКТРОСКОПИЯ ЭПР СПИНОВЫХ ЗОНДОВ В СИСТЕМАХ ПОЛИМЕР - crCO_2	15
<i>А.У. Аетов, Р.А. Усманов, Р.А. Каюмов, З.И. Зарипов, С.В. Мазанов, Ф.М. Гумеров</i> КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕГО СТОКА, С УЧАСТИЕМ ВОДЫ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ	16
<i>К.В. Белов, И.Д. Крюкова, И.А. Ходов</i> ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА ВАНИЛИНА В ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ОДНО- И ДВУМЕРНОЙ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ	19
<i>С.С.Хизриева, Н.И. Борисенко</i> РАЗРАБОТКА «ONE-PORT» - ТЕХНИКИ ПОЛУЧЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МЕТАБОЛИТОВ В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ	21
<i>Е.А. Вакслер, Р.Д. Опарин, А.А. Дышин, С.В. Шишкина, М.Г. Киселев, А. Идриси</i> СИНТЕЗ СО-КРИСТАЛЛОВ МЕФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ И НИКОТИНАМИДА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА: ОТ ПОРОШКА К МОНОКРИСТАЛЛАМ	25
<i>А.М. Воробей, А.В. Гавриков, Е.В. Белова, А.Б. Илюхин, Н.Н. Ефимов, О.О. Паренаго, В.В. Лунин</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОНИЗАЦИИ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АНТИСОЛЬВЕНТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНОГО ПРЕКУРСОРА НА МОРФОЛОГИЮ SmCoO_3, ПОЛУЧЕННОГО ТВЕРДОФАЗНЫМ ТЕРМОЛИЗОМ	29
<i>А.М. Семенова, А.В. Гавриленко, А.А. Степачёва, М.Е. Маркова, М.Г. Сульман</i> КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ АНТРАЦЕНА В СРЕДЕ КОМПЛЕКСНОГО СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ	31

<i>Н.А. Горшкова, О.С. Бровко, И.А. Паламарчук, К.Г. Боголицын, А.Д. Ивахнов, Д.Г. Чухчин, Н.И. Богданович</i>	
ПОЛУЧЕНИЕ ГЕМОСТАТИЧЕСКИХ АЛЬГИНАТ-ХИТОЗАНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ	35
<i>М.В. Гурин, А.А. Венедиктов, А.Е. Лукьянов</i>	
МОДИФИКАЦИЯ КСЕНОГЕННОЙ КРОШКИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМ БЕЛКОМ bmp-2 С ПОМОЩЬЮ ПОЛИЛАКТИДНОЙ ФИКСАЦИИ В СРЕДЕ СКФ-CO₂	39
<i>А.А. Дмитриева, А.А. Степачёва, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман</i>	
СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЮ БИОНЕФТИ	43
<i>В.Ю. Долуда, В.Г. Матвеева, Н.В. Лакина, М.Г. Сульман</i>	
КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂ ДЛЯ СИНТЕЗА САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ	46
<i>Д.В. Жильцов, О.С. Бровко, Т.А. Бойцова, А.Д. Ивахнов</i>	
СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ЭТАНОЛОМ ПЛОДОВОГО ТЕЛА ГРИБА <i>FOMES FOMENTARIUS</i>	49
<i>Я.И. Зуев, А.М. Воробей, К.Б. Устинович, О.О. Паренаго, В.В. Лунин</i>	
СОЗДАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ МЕТОДАМИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АНТИСОЛЬВЕНТНОГО ОСАЖДЕНИЯ И БЫСТРОГО РАСШИРЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЙ	53
<i>Т.А. Иванова, Н.А. Чумакова, Е.Н. Голубева, П.С. Тимашев, А.И. Шпичка</i>	
НИТРОКСИЛЬНЫЙ СПИНОВЫЙ ЗОНД В МАТРИЦЕ НА ОСНОВЕ PDLLA: УСТОЙЧИВОСТЬ ПАРАМАГНИТНОГО ФРАГМЕНТА И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ДОПАНТА В ФОСФАТНЫЙ БУФЕРНЫЙ РАСТВОР (PBS) И КЛЕТОЧНУЮ СРЕДУ	56
<i>Т.А. Иванова, Н.А. Чумакова, Е.Н. Голубева</i>	
СИСТЕМА «НИТРОКСИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ / МАТРИЦА НА ОСНОВЕ PDLLA»: УСТОЙЧИВОСТЬ ДОПАНТА И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛ ДОПАНТА В БИОЛОГИЧЕСКУЮ ЖИДКОСТЬ	57
<i>Н.Н. Каликин, Ю.А. Будков, А.Л. Колесников, Д.В. Ивлев, М.А. Крестьянинов, М.Г. Киселев</i>	
ОЦЕНКА ЗНАЧЕНИЙ РАСТВОРИМОСТИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СК CO₂ НА ОСНОВЕ МЕТОДА КЛАССИЧЕСКОГО ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ	58
<i>И.Д. Крюкова, К.В. Белов, И.А. Ходов</i>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЫ ПИРАЦЕТАМА НА ОСНОВЕ ОДНО - И ДВУМЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ	60
<i>И.В. Кузнецова, В.В. Николаев, Н.С. Сандугей, И.И. Гильмутдинов, И.М. Гильмутдинов</i>	
ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ПО ИМПРЕГНАЦИИ ИБУПРОФЕНА В СТРУКТУРУ ОЧИЩЕННОГО КОСТНОГО МАТРИКСА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА	61

<i>М.С. Кузьмиков, А.А. Дышин, А.М. Колкер, М.Г. Киселев</i>	
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ-ОДНОСТЕННЫЕ НАНОТРУБКИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ	65
<i>М.С. Кузьмиков, А.А. Дышин, Е.А. Вакслер, М.Г. Киселев</i>	
СОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ С НИКОТИНАМИДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ	67
<i>М.В. Курская, Р.Д. Опарин, А. Идрисси, М.Г. Киселёв</i>	
ТЕРМИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ И РАЗЛОЖЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КАРБАМАЗЕПИНА В СРЕДЕ СК-CO₂ В УСЛОВИЯХ ИЗОХОРНОГО НАГРЕВА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ	69
<i>М.В. Курская, Р.Д. Опарин, Е.А. Вакслер, А. Идрисси, М.Г. Киселёв</i>	
ИМПРЕГНАЦИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА КАРБАМАЗЕПИНОМ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА	71
<i>F.M. Gumerov, S.V. Mazanov, J.M. Kouagou, Yu.A. Sharovalov, M.K. Nauryzbaev, G.D. Tkacheva</i>	
STUDY OF THE PROCESS OF SUPERCRITICAL TRANSESTERIFICATION OF OIL IN A FLOW TUBULAR REACTOR	74
<i>М.Е. Маркова, А.В. Гавриленко, А.А. Степачёва, А.И. Сидоров, М.Г. Сульман</i>	
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ФИШЕРА- ТРОПША, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ	77
<i>О.В. Манаенков, О.В. Кислица, Е.А. Раткевич, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман</i>	
КОНВЕРСИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ В ПРИСУТСТВИИ МАГНИТООТДЕЛЯЕМЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	81
<i>А.В. Петрунин¹, О.И. Громов¹, Н.В. Минаев², Е.Н. Голубева</i>	
СПЕКТРОСКОПИЯ ЭПР НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СО₂	84
<i>И.И. Пиковской, И.С. Шаврина, Д.С. Косяков, А.Д. Ивахнов</i>	
ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ИЗОПРОПАНОЛЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ	85
<i>В.Г. Полевая, А.М. Воробей, О.О. Паренаго, В.С. Хотимский</i>	
МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИ(4-МЕТИЛ-2-ПЕНТИНА) В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО МЕМБРАННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ СО₂ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ	90
<i>Л.Ю. Сабирова, В.Ф. Хайрутдинов, Л.Ю. Яруллин, Ф.М. Гумеров</i>	
СКФ ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ГРИБА ЧАГИ	93
<i>К.С. Садкова, Т.Э. Скребец, А.Д. Ивахнов, А.В. Ладесов</i>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ДИПРОТА-РАЙХАРДТА ДЛЯ СИСТЕМЫ ДИОКСИД УГЛЕРОДА - СПИРТ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРЕ И ДАВЛЕНИИ	94
<i>И.З. Салихов, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров</i>	
СКФ ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ИЗ УСТЬЯ НЕФТЯНЫХ СКВАЖИН	97

<i>Н.С. Сандугей, И.И. Гильмутдинов, И.М. Гильмутдинов, А.Н. Сабирзянов</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ И ИХ НОСИТЕЛЕЙ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ВОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ	99
<i>А.С. Собашникова, А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец, М.В. Богданов</i> ОБЕССМОЛИВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА	103
<i>Н.А. Соболев, Д.И. Фалёв, К.Г. Боголицын, М.В. Кузнецова, А.Е. Кошелева</i> СУБКРИТИЧЕСКАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ТОРФА	106
<i>В.В. Соборнова, К.В. Белов, И.А. Ходов</i> КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ И НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР	110
<i>В.О. Соловьев, Ю.А. Заходяева, А.А. Вошкин</i> СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И КОФЕИНА ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ 1500	111
<i>А.А. Степачёва, В.Г. Матвеева, О.В. Манаенков, М.Г. Сульман</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ В ДЕОКСИГЕНИРОВАНИИ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА МАГНИТООТДЕЛЯЕМЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ	113
<i>И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, А.А. Ганиев</i> СОЗДАНИЕ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ СРЕД	117
<i>И.С. Шаврина, Д.С. Косяков, А.Д. Ивахнов</i> КОНВЕРСИЯ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ИЗОПРОПАНОЛЕ	118

ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ В ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

А.Т. Лебедев

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

e-mail: a.lebedev@org.chem.msu.ru

Активное использование масс-спектрометрии в экологических исследованиях началось в середине 1970-х. Метод позволяет идентифицировать и определить сотни экотоксикантов в одной пробе без ее предварительного разделения. На сегодняшний день масс-спектрометрия – самый чувствительный, надежный и информативный метод анализа объектов окружающей среды. Она позволяют работать практически с любыми соединениями: от химических соединений до сложнейших биомолекул.

Списки экотоксикантов насчитывают уже тысячи соединений, причем каждый день появляются все новые антропогенные соединения и продукты их трансформации. Эффективное решение проблемы - предварительный нецелевой анализ на конкретном объекте (завод, озеро, город, регион). Методом ИСП-МС можно легко и надежно установить уровни всех нормируемых химических элементов, ГХ-МС позволяет работать с летучими и полунлетучими органическими соединениями, а ЖХ-МС – с нелетучими. Результатом оказывается список приоритетных экотоксикантов для данного объекта. Именно они становятся целевыми аналитами для последующего мониторинга на регулярной основе. В последнее время все больше работ связано с использованием масс-спектрометрии с ионизацией на воздухе, когда анализ не требует никакой пробоподготовки, а миниатюрный масс-спектрометр может выдавать результаты в реальном времени непосредственно в полевых условиях.

Поскольку подавляющее большинство экологически значимых соединений имеет молекулярные массы до 500-600 Да, именно варианты ГХ-МС оказываются наиболее востребованными для анализа объектов окружающей среды. Нецелевой анализ проводится методом масс-спектрометрии высокого разрешения (МСВР) с электронной ионизацией (ИЭ) и мягкими методами ионизации, включая регистрацию отрицательных ионов, а также тандемной газовой хроматографии (ГХ×ГХ).

В докладе представлены примеры таких исследований. Образцы дождевой воды из России, Франции и Чили, воды из облаков Франции, московского и арктического снега, были отобраны в 2016-2019 годах. В течение длительного времени проводились

работы по установлению побочных продуктов дезинфекции питьевой воды. Идентифицированы сотни таких соединений.

Помимо классических масс-спектров ИЭ использовали спектры ХИ с регистрацией положительных и отрицательных ионов. Число идентифицированных соединений в режиме ГХ×ГХ может превышать 10000 в пробе. Ряд примеров представляет трансформацию нечитаемого масс-спектра в режиме ГХ в 2-5 спектра компонентов, надежно идентифицируемых в режиме ГХ×ГХ. МСВР дает возможность идентифицировать соединение, даже если оно находится далеко от начала библиотечного списка кандидатов, и полезно при ручной интерпретации спектра. ХИ позволяет идентифицировать соединения, в масс-спектрах ИЭ которых нет молекулярных ионов. Важную информацию можно получить при использовании отрицательных ионов. Примеры связаны с поиском полигалогенированных соединений, когда чувствительность может возрастать в 100000 раз. Так ПХБ с 7-8 атомами хлора и нитросоединения зачастую остаются незамеченными в спектрах ИЭ, но легко детектируются при использовании регистрации отрицательных ионов.

ЭКСПРЕССНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕНТАЦИКЛИЧЕСКИХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ / ТАНДЕМНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Д.В. Овчинников, Д.И. Фалёв, Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Архангельск

Разработан экспрессный и высокочувствительный подход к определению десяти основных представителей пентациклических тритерпеноидов в биомассе растений, в основе которого лежит сочетание СФХ-разделения на обращенно-фазовом сорбенте в режиме изократического элюирования и tandemного масс-спектрометрического детектирования в режиме мониторинга заданных реакций с химической ионизацией при атмосферном давлении. Пределы определения находятся в диапазоне 13-50 мкг/л. Разработанный подход успешно апробирован на реальных объектах (кора березы, кожура яблока и клюквы).

Пентациклические тритерпеноиды (ПЦТТ) – вторичные метаболиты растений, широко распространенные в природе, например, в кожуре фруктов, листьях и коре растений [1,2]. ПЦТТ привлекают устойчивое внимание исследователей ввиду высокой биологической активности, в частности, противоопухолевой [3,4]. В связи с этим, большое значение приобретает разработка подходов к экспрессному и высокочувствительному определению ПЦТТ в биомассе растений. Учитывая многообразие ПЦТТ, отсутствие в их структуре хромофоров с интенсивным поглощением излучения, а также сложность компонентного состава биомассы растений, предпочтительными для определения являются хромато-масс-спектрометрические методы.

Наиболее часто при определении ПЦТТ применяется газохроматографический метод, несмотря на ряд существенных недостатков, таких как необходимость предварительной дериватизации аналитов и высокая продолжительность анализа.

Другим популярным методом анализа является обращенно-фазовая жидкостная хроматография на октадецильных неподвижных фазах. Тем не менее, разделение широкого круга ПЦТТ на обращенной неподвижной фазе является нетривиальной задачей ввиду сложности разделения между собой структурно-близких ПЦТТ, таких как эритродиол/уваол и олеаноловая/урсоловая кислота.

Возможной альтернативой является использование сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ), обладающей специфической селективностью и высокой эффективностью разделения аналитов, что особенно важно при анализе структурных изомеров. Разработка подхода к экспрессному и высокочувствительному определению пентациклических тритерпеноидов в биомассе растений методом СФХ-МС/МС и являлась целью настоящего исследования.

В качестве целевых аналитов использовались бетулин (Б), эритродиол (Э), уваол (У), фриделин (Ф), лупеол (Л), β -амирин (β А), α -амирин (α А), бетулиновая кислота (БК), олеаноловая кислота (ОК) и урсоловая кислота (УК).

Эксперименты осуществлялись с использованием хромато-масс-спектрометрической системы, состоящей из СФХ-системы Acquity UPC² (Waters, США), хроматографического насоса для введения дополнительного соразтворителя (Thermo, США) и гибридного тройного квадрупольного масс-анализатора 3200 QTrap в режиме химической ионизации при атмосферном давлении (ABSciex, Канада). Извлечение целевых соединений из растительной биомассы проводилось субкритическим метанолом при 100°C с использованием системы ускоренной экстракции растворителями ASE-350 (Dionex, США).

В ходе работы были изучены удерживание аналитов на неподвижных фазах различной природы в условиях СФХ, влияние на разделение свойств флюида (скорость потока, состав подвижной фазы, обратное давление, температура), а также оптимизированы параметры ионизации в присутствии диоксида углерода, что позволило обеспечить определение десяти основных представителей ПЦТТ за 8 минут при использовании изократического режима элюирования. Хромограмма стандартной смеси ПЦТТ приведена на рисунке 1.

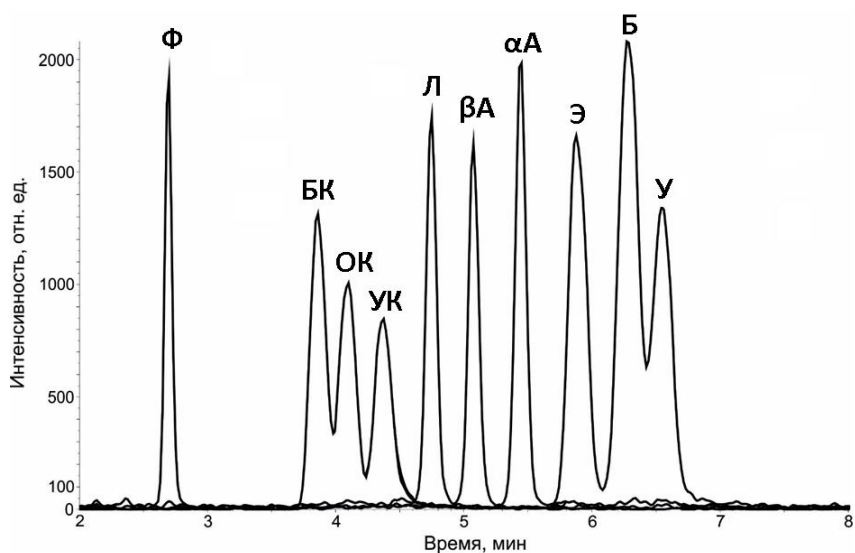


Рисунок 1. СФХ-МС/МС хроматограмма стандартной смеси десяти ПЦТТ. Условия анализа: неподвижная фаза HSS C18 SB, элюент – смесь CO₂ : изопропанол = 92 : 8 при скорости элюирования 1,5 мл/мин, 25°C, 170 бар.

Анализ стандартных образцов показал, что градуировочные зависимости линейны для всех исследуемых компонентов в диапазоне концентраций 0,0125-25 мг/л, при этом коэффициент корреляции составил более 0,999. По полученным результатам рассчитаны пределы обнаружения (ПО) для изучаемых соединений на основе 3σ критерия, а также пределы количественного определения (ПКО), представленные в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики хроматографического разделения десяти ПЦТТ на неподвижной фазе HSS C18 SB методом СФХ-МС/МС.

Компонент	Время удерживания, мин	Селективность, α	ПО, мкг/л	ПКО, мкг/л
Ф	2,69	-	7,6	25
БК	3,85	1,54	10	35
УК	4,09	1,07	4,0	13
ОК	4,37	1,08	5,6	19
Л	4,74	1,10	10	35
βА	5,07	1,08	11	36

α A	5,44	1,08	9,9	33
Э	5,87	1,09	13	43
Б	6,26	1,07	10	33
У	6,53	1,05	15	50

Кора березы, кожура яблока и кожура клюквы выбраны в качестве реальных объектов для апробации разработанного подхода, поскольку эти матрицы характеризуются сложным химическим составом и могут рассматриваться в качестве важного промышленного сырья для выделения ПЦТТ. Установлено, что в экстрактах присутствуют определяемые соединения, при этом в бересте преобладает бетулин, в кожурах яблока и клюквы преобладают олеаноловая и урсоловая кислоты. Пример хроматограммы представлен на рисунке 2.

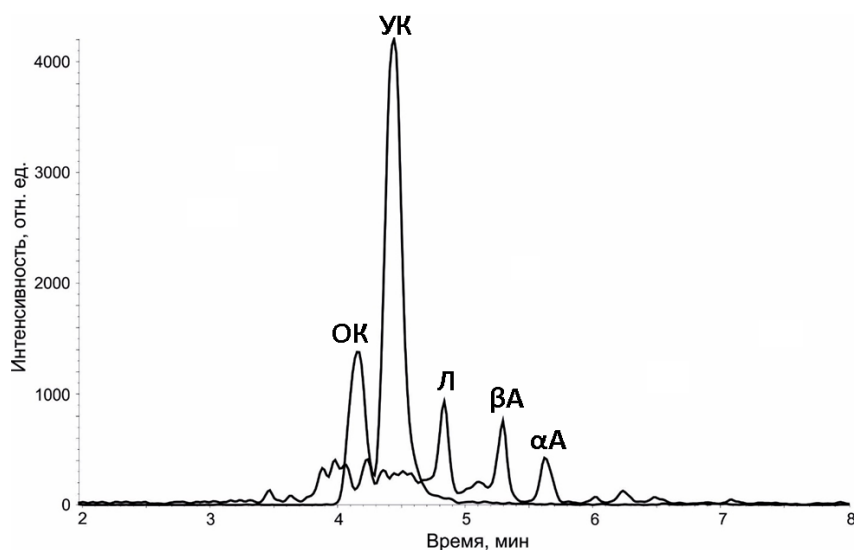


Рисунок 2. СФХ-МС/МС хроматограмма субкритического экстракта кожуры клюквы.

Таким образом, использование сверхкритической флюидной хроматографии обеспечивает разделение десяти основных ПЦТТ, относящихся к четырем различным классам, в течение 8 минут в режиме изократического элюирования. На основе комбинации этого подхода с тандемным масс-спектрометрическим определением с химической ионизации при атмосферном давлении был разработан быстрый, точный и высокочувствительный подход к определению ПЦТТ в тканях растений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Zhang, S. Determination of triterpenic acids in fruits by a novel high-performance liquid chromatography method with high sensitivity and specificity / S. Zhang, Y. Sun, Z. Sun, X. Wang, J. You, Y. Suo // *Food Chem.* –2014.–Vol. 146. –P.264–269.
2. Krasutsky, P.A. Birch bark research and development / P.A. Krasutsky// *Nat. Prod. Rep.* –2006. –Vol. 23. –P. 919–942.
3. Wang, C.M. Antibacterial and synergistic activity of pentacyclic triterpenoids isolated from *Alstoniascholaris* / C.M. Wang, H.T. Chen, Z.Y. Wu, Y.L. Jhan, C.L. Shyu, C.H. Chou // *Molecules.*–2016. –Vol. 21. –P. 139–149.

4. Salvador, J.A. Ursane-type pentacyclic triterpenoids as useful platforms to discover anticancer drugs / J.A. Salvador, V.M. Moreira, B.M. Goncalves, A.S. Leal, Y. Jing // Nat. Prod. Rep. –2012. –Vol. 29. –P. 1463–1479.

Научно-исследовательская работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

ПРОЦЕССЫ НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРОВ И СОРБЦИЯ НА НИХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ

М.Г. Киселев, Д.Л. Гурина, Р.Д. Опарин, И.А. Ходов, А.А. Дышин
Институт химии растворов РАН им Г.А. Крестова РАН, Иваново
mgk@isc-ras.ru

В докладе будут обсуждены методики измерения сорбции в полимерные матрицы сверхкритического диоксида углерода методами ИК и ЯМР спектроскопии. Совместный комплексный анализ результатов ИК и ЯМР спектроскопии позволил определить кинетические характеристики процесса сорбции диоксида углерода в полимерную матрицу при сверхкритических параметрах состояния. Удалось выявить механизмы, обуславливающие кинетические изменения интегральных характеристик спектров ЯМР и установить их величины. Разработанная методика позволяет *in situ* исследовать сорбцию диоксида углерода в широком диапазоне параметров состояния полимерной матрицы. В результате получается набухшая полимерная матрица, причем степень набухания полимерной матрицы может управляться за счет изменения параметров состояния (давления и температуры) проведения процесса.

Установлены характеристические времена набухания полимера и сорбции диоксида углерода в полимерную матрицу при сверхкритических параметрах состояния. Было проведено сравнение результатов, полученных с помощью различных методик ЯМР и ИК спектроскопии друг с другом, с литературными данными, а также с результатами теоретического расчета. Сравнение теоретических расчетов

экспериментальных результатов ИК и ЯМР спектроскопии показывают хорошее согласие между всеми использованными методами.

МЕТОД СПИНОВОГО ЗОНДА ДЛЯ ОЦЕНКИ ГИДРОФИЛЬНОСТИ СШИТЫХ БИОПОЛИМЕРОВ НА ПРИМЕРЕ ЖЕЛАТИНОВ

Е.М. Зубанова¹, Е.Н. Голубева¹, Е.А. Немец², В.И. Севастьянов²

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва

²Национальный медицинский исследовательский центр трансплантологии и искусственных органов имени академика В.И. Шумакова, г. Москва

Методом электронного парамагнитного резонанса на основе методики спинового зонда были получены изотермы сорбции паров воды биополимерами на основе желатина и его аналога, полученного путем термосшивки. Показано, что при температуре 300 К скорость достижения равновесной структуры набухшего полимера при постоянной влажности в случае сшитого желатина более чем в три раза ниже, чем для исходного желатина.

Желатин является полипептидом, полученным в результате частичного кислотного или щелочного гидролиза белка соединительных тканей – коллагена. Процесс получения желатина сопровождается денатурацией коллагена с сохранением аминокислотной последовательности. Желатин активно используется в тканевой инженерии и в качестве среды для культивирования клеток. Основным его недостатком при использовании в качестве клеточной среды является высокая скорость деградации в живых системах под действием ферментов. Для уменьшения скорости деградации и улучшения механической и термической стабильности желатин подвергают сшивке, в том числе с использованием сшивающих реагентов, под действием ультрафиолета или высоких температур.

При использовании набухших полимеров в качестве среды для культивирования клеток необходимо учитывать их сорбционные свойства в водных растворах. Основным подходом для оценки скорости и степени набухания является измерение изменения

массы полимера в процессе набухания в воде или водных парах. Однако в рамках данного подхода нельзя получить информацию о внутреннем строении полимера и изменению подвижности полимерных цепей при сорбции воды. В данной работе был использован метод электронного парамагнитного резонанса в рамках методики спинового зонда. В рамках этого подхода в полимер помещают стабильный парамагнитный допант (зонд), равномерно распределенный по объему полимера. В качестве зондовых молекул наиболее часто используют нитроксильные радикалы, содержащие парамагнитный фрагмент N-O. Высокая анизотропия магнитно-резонансных параметров нитроксидов приводит к ярко выраженной зависимости их спектров ЭПР относительно ориентации в пространстве, а также позволяет судить о вращательной подвижности парамагнитных молекул. Таким образом, изменение подвижности нитроксильных радикалов в результате сорбции воды биополимерными матрицами может быть характеристикой степени набухания последних.

В данной работе в качестве полимеров использовали желатин и дегидротермосшитый (ДГТ) желатин, в качестве спинового зонда – нитроксильный радикал TEMPONE. Образцы полимера с допантом получали высушиванием в лиофильной сушке и вакуумном шкафу желатинов, набухших в водном растворе нитроксильного радикала.

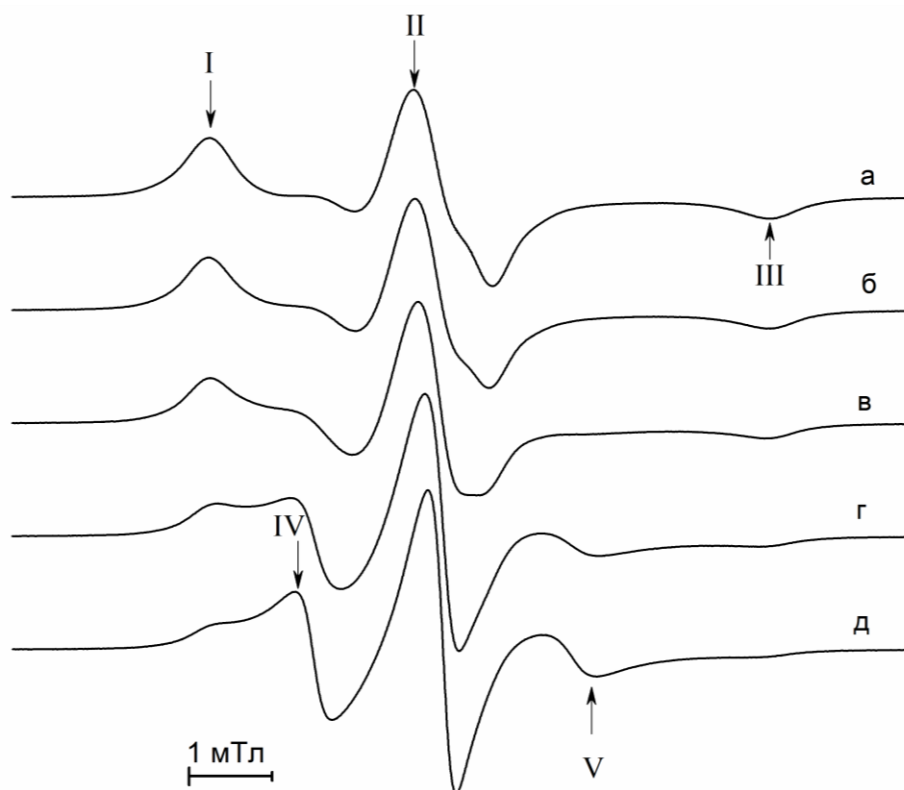


Рисунок 1. Спектры ЭПР радикала TEMPONE в желатине при поглощении паров воды от времени при 300 К: а- 0 мин, б – 6 мин, в – 13 мин, г – 36 мин, д – 120 мин.

При сорбции паров воды форма линий спектров ЭПР TEMPONE в желатинах меняется (Рис. 1). Интенсивности компонент, соответствующих медленному вращению нитрокосильного радикала (I, III) уменьшаются. Появляются новые компоненты, отвечающие более быстрому вращению радикала (IV, V), их интенсивность растет при сорбции паров воды. Изменения в спектрах ЭПР TEMPONE в желатине прекращаются через 2 часа, в то время как в случае сухого желатина это время составляет более 8 часов. Помимо изменения формы линий спектра при сорбции паров воды желатинами меняются и магнитно резонансные параметры нитрокосильного радикала. Параметр A_{zz} тензора сверхтонкого взаимодействия изменяется от 3.5 мТл для TEMPONE в сухих желатинах до 3.65 мТл в равновесно набухшем желатине в парах воды при 300 К и до 3.55 мТл в равновесно набухшем ДГТ-желатине в тех же условиях. Этот факт объясняется комплексобразованием фрагмента N-O• с функциональными группами полимера и повышением полярности среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-06059).

СПЕКТРОСКОПИЯ ЭПР СПИНОВЫХ ЗОНДОВ В СИСТЕМАХ ПОЛИМЕР - скСО₂

О.И. Громов¹, А.В. Петрунин¹, Н.В. Минаев², Е.Н. Голубева¹

¹Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

*²Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и Фотоника» РАН,
Троицк, Россия*

Первая часть доклада посвящена обзору использования спектроскопии ЭПР в исследовании различных систем и процессов в сверхкритических флюидах. Вторая часть доклада посвящена использованию спектроскопии ЭПР *in situ* и метода спинового зонда для изучения закономерностей процессов пластификации и импрегнации полимерных систем в сверхкритическом СО₂.

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), чаще всего в рамках метода спинового зонда, широко применяется для изучения биологических и

полимерных систем. В интересующую систему вводят так называемые спиновые зонды или спиновые метки (спиновые зонды, химически связанные с изучаемой системой, например, полимером). Такими спиновыми зондами могут быть, например, стабильные нитроксильные радикалы, комплексы переходных металлов и т.д. ЭПР позволяет определять характер окружения спинового зонда, в том числе полярность локального окружения спинового зонда, изучать подвижность спинового зонда, фиксировать локальное концентрирование. Многие из этих возможностей метода спинового зонда были использованы для исследования как свойств самих сверхкритических флюидов, так и поведения эмульсий, полимеров и т.д. в суб- и сверхкритических флюидах.

Вторая часть доклада посвящена использованию спектроскопии ЭПР *in situ* и метода спинового зонда для изучения закономерностей процессов пластификации и импрегнации полимерных систем в сверхкритическом CO₂. На примере систем скCO₂ – полимер - спиновый зонд, где полимер - поликарбонат и поли-D,L-лактид, рассмотрены механизмы массопереноса и определены коэффициенты трансляционной диффузии спиновых зондов в скCO₂ и в тройных системах полимер - скCO₂,

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-29-06059).

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕГО СТОКА, С УЧАСТИЕМ ВОДЫ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

А.У. Аетов¹, Р.А. Усманов¹, Р.А. Каюмов², З.И. Зарипов¹, С.В. Мазанов¹, Ф.М. Гумеров¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань.

²ОАО «ВНИПИнефть», г. Москва.

Аннотация

Представлены результаты исследования каталитического процесса окисления промышленного водного стока процесса эпоксидирования пропилена, осуществленного с участием воды в суб- и сверхкритическом состоянии на оригинальной экспериментальной установке непрерывного действия, с использованием воздуха в качестве окислителя. Установлены закономерности изменения степени окисления

водного стока от термодинамических условий осуществления реакции окисления и физико-химической природы окислителя. Исследуемым стоком являлся молибденсодержащий сток процесса производства стирола и пропилен оксидана ПАО «Нижекамскнефтехим» следующего состава: этилбензол; ацетофенон; метилфенилкарбинол; фенол; пропиленгликоль; молибден; вода.

Существующие методы очистки органических не позволяют полностью очистить окружающую среду от промышленных стоков. Также имеются сложности, связанные с отделением применяемых в технологиях катализаторов от продуктов реакции, что приводит к потерям, зачастую, дорогостоящих катализаторов и большому количеству токсичных сточных вод при обмывке продуктов реакции от катализатора. Так, один из крупнейших нефтеперерабатывающих комплексов – ПАО «Нижекамскнефтехим», который с водными стоками ежегодно теряет сырье на 2,3 млрд. руб. (в ценах 2015 г.). Применяемый на предприятии дорогостоящий молибденовый комплекс, ускоряющий реакцию эпексидирования пропилена в многотоннажном промышленном процессе, после отмывки продукта реакции концентрируется в отмывной воде, которая подвергается лишь термическому обезвреживанию, в результате чего соли молибдена высокой стоимости теряются, распределяясь в дымовых газах и соответствующем расплаве. Выделение дорогостоящих катализаторов из промышленных сточных вод является также не менее актуальной задачей. Одним из решений преодоления всех этих трудностей может послужить проведение реакции окисления в сверхкритической водной среде, где в качестве окислителя могут выступать пероксид водорода, воздух или кислород. Окисление отхода в среде сверхкритической воды имеет значительное преимущество перед распространенным термическим обезвреживанием за счет уменьшения количества выбросов в атмосферу, улучшения качества обезвреживания, возможностью рецикла обезвреженной воды. При соответствующем составе отхода возможно использование тепла экзотермической реакции для внутренних нужд производства [1-3].

В рамках проведения работы по разработке процесса утилизации отхода в СКФ условиях реакционной смеси на кафедре теоретических основ теплотехники Казанского национального исследовательского технологического университета создана и запущена оригинальная экспериментальная установка проточного действия. Были спроектированы и сконструированы реактор с индукционным нагревом для проведения реакций при сверхкритических условиях. Рассчитаны необходимые толщины стенок и длины трубопроводов, исходя из прочностных условий осуществления процесса. Схема установки приведена на рисунке 1.

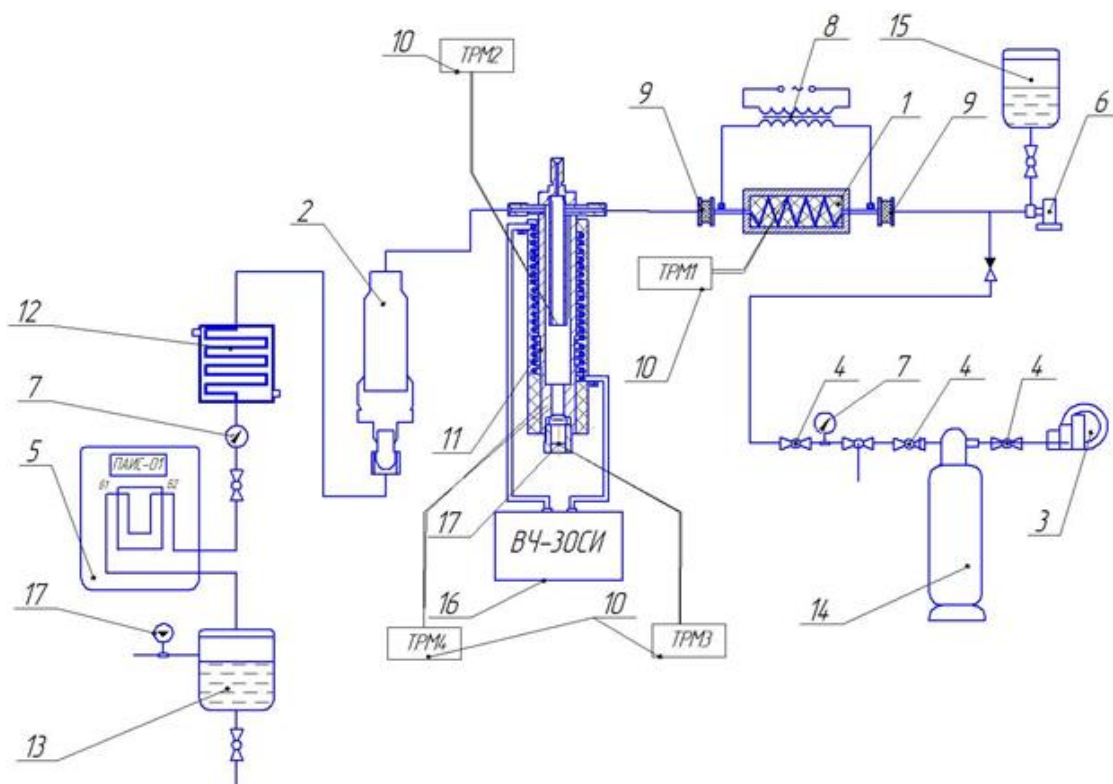


Рис. 1. Схема проточной установки для очистки сточных вод: 1- теплообменник для нагрева сточных вод; 2-каталитический участок; 3- компрессор воздушный; 4- вентиль; 5-рН метр; 6- насос высокого давления; 7- манометр; 8- понижающий трансформатор; 9- токоизолирующий элемент; 10- датчик температуры (термопара); 11- реактор с индукционным нагревом.; 12- холодильник; 13- емкость сбора очищенных стоков; 14- ресивер; 15- емкость загрузки неочищенных стоков; 16- камера для сбора осадка; 17- расходомер.

Проведенные исследования показали возможность окисления органических соединений молибденсодержащего промышленного водного стока процесса эпоксидирования пропилена ПАО «Нижекамскнефтехим» в сверхкритических флюидных условиях. Было установлено существенное снижение значения ХПК продукта реакции в сопоставлении с ХПК исходного водного стока. Процесс СКВО с использованием катализаторов может явиться действенным и перспективным способом утилизации молибденсодержащего водного стока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гумеров, Ф. М. Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность / Ф. М. Гумеров. – Казань: Издательство Академии наук РТ, 2019. – 440 с.
2. Supercritical water oxidation of octol – containing wastewater / E. Gurbulak [et al] // Global NEST Journal. – 2019 – V. 21 - №2. – P. 172-179.
3. Prasad Mylapilli, S. V. Sub and supercritical water oxidation of pharmaceutical wastewater / S. V. Prasad Mylapilli, N. Sivamohan // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2019 – V. 7 - №3. - P. 1-9.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, соглашение № 18-29-06041.

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА ВАНИЛИНА В ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ОДНО- И ДВУМЕРНОЙ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

К.В. Белов¹, И.Д. Крюкова^{1,2}, И.А. Ходов¹

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

²Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново

Почти 65 лет назад Уолтер МакКрон предположил, что ванилин является триморфным. Однако, долгое время была известна только одна кристаллическая структура. В 2016 году группой исследователей из США была получена вторая, редкая полиморфная форма. При этом механизм зарождения нового полиморфа до конца не изучен [1]. Известно, что на получение той или иной полиморфной модификации в кристалле может влиять преобладающая конформация молекул в растворе [2]. Данная работа направлена на изучение конформационной лабильности молекулы ванилина с целью характеристики пространственной структуры в предзародышевом состоянии для поиска возможных механизмов их обуславливающих.

В современной химии модернизация имеющихся и синтез новых соединений является одной из перспективных задач, для разрешения которой необходимо иметь точное представление об особенностях структуры как в растворе, так и в кристаллической фазе. Наиболее эффективным подходом к разрешению подобных задач является комплексный метод на основе спектроскопии ЯМР, включающий в себя одно- (¹H, ¹³C) и двумерные (HMBC, HSQC, TOCSY, NOESY) методы. Ранее в наших работах уже применялся подобный способ анализа пространственной структуры для ряда биологически активных соединений в органических растворителях. Метод ЯМР спектроскопии позволяет получать не только качественные [3], но и количественные [4] характеристики структуры всевозможных органических соединений.

На данном этапе в качестве объекта исследования была выбрана молекула 3-метокси-4-гидроксибензальдегида (ванилин), обладающая специфичными физико-химическими и органолептическими свойствами, во многом определяемыми ее кристаллической и молекулярной структурой (полиморфной модификацией). На данный момент существует ряд работ по определению особенностей структуры молекулы ванилина в растворе на основе всевозможных методов, однако поиск новых конформационных форм требует нестандартных подходов к анализу [5].

В данной работе было проведено исследование особенностей пространственной структуры (конформационной лабильности) молекулы ванилина при сверхкритических параметрах состояния. В качестве растворителя был использован диоксид углерода в форме флюида при давлении 250 атм. и температуре 50°C.

Полученная в данной работе информация будет полезна для органиков - синтетиков, которые занимаются модификацией схожих соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Kavuru P. et al. Polymorphism of vanillin revisited: The discovery and selective crystallization of a rare crystal structure // CrystEngComm. 2016. 18, 7. P. 1118–1122.

[2] Khodov I.A. et al. Inversion of population distribution of felodipine conformations at increased concentration in dimethyl sulfoxide is a prerequisite to crystal nucleation // J. Pharm. Sci. 2014. 103, P. 392–394.

[3] Khodov, I. A. et al. Determination of preferred conformations of mefenamic acid in DMSO by NMR spectroscopy and GIAO calculation // AIP Conf. Proc., 2019. 2063, 040007.

[4] Gamov, G. A. et al. Spatial structure, thermodynamics and kinetics of formation of hydrazones derived from pyridoxal 5'-phosphate and 2-furoic, thiophene-2-carboxylic hydrazides in solution // Journal of Molecular Liquids, 2019. 283, P. 825-833.

[5] Velcheva, E. A. et al. DFT and experimental study on the IR spectra and structure of 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (*o*-vanillin) and its oxyanion // J. Mol. Struct. 2010, 963, 57–62.

Работа выполнена на УНУ «Флюид-Спектр» при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 18-29-06008 и 18-03-00255) и гранта президента РФ (№ МК-1409.2019.3).

РАЗРАБОТКА «ONE-POT» - ТЕХНИКИ ПОЛУЧЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МЕТАБОЛИТОВ В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

С.С.Хизриева, Н.И. Борисенко

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия, boni@ipoc.rsu.ru

В докладе обсуждаются подходы к разработке «one-pot» - техники получения вторичных растительных метаболитов в среде субкритической воды для производства продуктов с высокой добавленной стоимости из растительных материалов РФ. Предлагаемые подходы продемонстрированы на примерах широко представленных на рынке растительных полифенолов, тритерпенов и алкалоидов, которые уже нашли множество применений в фармацевтической, пищевой и косметической промышленности из-за широкого спектра их биологической активности.

В докладе представлены подходы к экстракции и химической модификации вторичных растительных метаболитов в среде субкритической воды (СБВ) [1] для получения продуктов с высокой добавленной стоимости из растительных материалов РФ. В недавних работах [2-4] в ЮФУ изучены процессы получения вторичных растительных метаболитов из растительных матриц в среде субкритической воды. СБВ - это вода, находящаяся в жидком состоянии в температурном диапазоне от 100 до 374 °С и давлении до 218 атм., достаточном для поддержания жидкой фазы [1]. Известно, что в этом температурном диапазоне значительно изменяются такие важнейшие физико-химические характеристики воды как константа диэлектрической проницаемости, поверхностное натяжение, вязкость и константа ионизации. С увеличением температуры константа диэлектрической проницаемости, поверхностное натяжение и вязкость уменьшаются, тогда как константа ионизации воды увеличивается и достигает в области 270 °С максимума (на 3 порядка выше, чем при 25 °С). Вода при таких температурах ведет себя подобно органическому растворителю и при этом может выступать как кислотный или щелочной катализатор, с одной стороны, так и как растворитель - с другой. Уникальной особенностью субкритической воды, как растворителя, является способность восстанавливать значения физико-химических параметров до обычных величин при охлаждении воды до комнатной температуры.

С технологической точки зрения, это означает, что охладив до комнатной температуры субкритическую воду, в которой проводился процесс экстракции или синтетической модификации, мы получаем водную среду, которая имеет такую же способность растворять целевые вещества, какую эта вода имела до нагревания. Последнее, в целом ряде случаев, позволяет получить продукты экстракции и синтетической модификации в виде осадка той или иной степени чистоты при комнатной температуре. Все это открывает широчайшие перспективы для использования субкритической воды в экстракции и синтезе новых производных из вторичных растительных метаболитов, поскольку позволяет избежать использования дорогостоящих, а зачастую и токсичных и/или пожароопасных органических растворителей, а также исключить этапы очистки [2-4].

С другой стороны, в настоящее время в рамках концепции «зеленой химии» наблюдается лавинообразный рост числа исследований, посвященных разработке методов и процедур так называемой «one-pot» - техники (техники «одного горшка») [5]. «One-pot» техника относится к процессам, включающим ряд отдельных реакций, проводимых последовательно в одном реакционном сосуде для получения целевого продукта *без выделения и очистки промежуточных продуктов после каждой стадии*.

В ЮФУ было предложено реализовать технику «одного горшка» для получения вторичных растительных метаболитов в среде субкритической воды с целью производства продуктов с высокой добавленной стоимостью из растительных материалов РФ. Предложенный подход очень привлекателен, поскольку экологически чистый, позволяет избежать длительного процесса разделения и очистки промежуточных химических соединений, экономит время и ресурсы. Предлагаемые подходы продемонстрированы на примерах широко представленных на рынке растительных полифенолов, тритерпенов и алкалоидов, которые уже нашли множество применений в фармацевтической, пищевой и косметической промышленности из-за широкого спектра их биологической активности.

В качестве модельного соединения имеющего значение для рынка изучен [2] кверцетин (КВ) - растительный полифенол, который демонстрирует антиоксидантные свойства, антиканцерогенные, кардиопротекторные, бактериостатические, секреторные свойства, а также помогает уменьшить рост стареющих клеток *in vivo* и служит эффективным сенолитическим препаратом. Обычный способ получения КВ из растительных матриц (рис.1) включает две стадии: 1) извлечение рутина (РТ) путем экстракции с использованием органических растворителей и последующей очисткой; 2) гидролиз полученного экстракта рутина, для выделения КВ с использованием

органических растворителей и минеральных кислот и последующей очистки. В качестве источника рутина и кверцетина в работе [2] использовались бутоны софоры японской (Рис.1, путь 1).

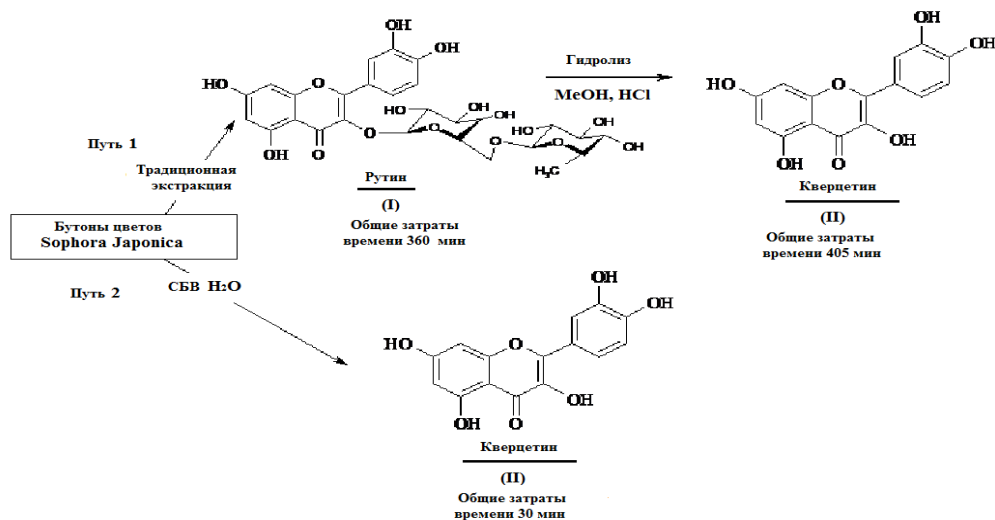


Рисунок 1. Схема получения кверцетина из бутонов софоры японской.

Авторами изучены возможности использования среды СКВ для получения кверцетина с хорошим выходом используя одношаговую «one-pot» процедуру (исключив промежуточные этапы выделения и очистки содержащих рутин экстрактов) (Рис. 1, путь 2). Показано, что высокие выходы кверцетина получены «one-pot» - техникой за время в 13 раз меньшее, чем это требуется при использовании традиционных процедур. Предложенный подход был использован также для получения олеаноловой кислоты (ОК) из корней аралии маньчжурской (рис. 2) [3]. Предложенная одноступенчатая техника требует только 60 минут, вместо 960 мин (16 часов) затрачиваемых на традиционную методику.

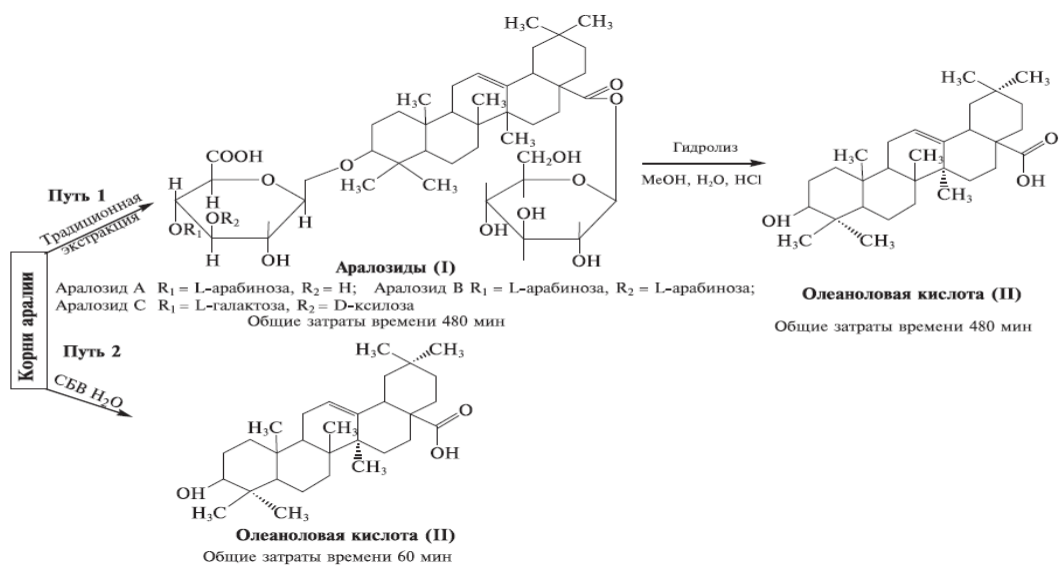


Рисунок 2. Схема получения ОК из корней аралии маньчжурской.

Также предложенный one-pot метод был использован для получения фенантренового алкалоида секо - болдина из апорфинового болдина [4]. Возможное направление трансформации болдина, в результате которого в СБВ за один шаг образуется секо - болдин, представлено на рис.3.

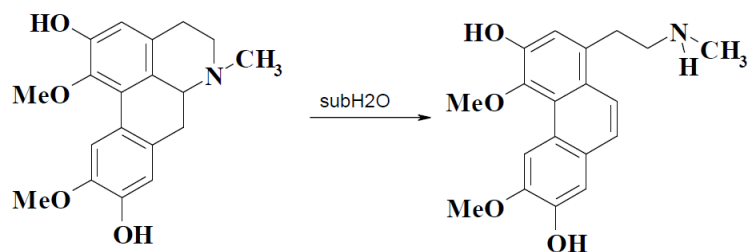


Рисунок 3. Схема трансформации болдина в секо-болдин в среде СБВ.

Таким образом, разработан ряд одношаговых «one-pot» процедур получения в среде субкритической воды субстанций, имеющих значение для рынка нутрицевтиков и фармпрепаратов. Предложенные методики имеют потенциал для будущего развития недорогих и экологически чистых технологий производства вторичных метаболитов для фармацевтической, пищевой и косметической промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Галкин А.А., Лунин В.В. //Успехи химии. 2005. Т. 74. №1. С. 24.
- [2] Максименко Е.В., Лекарь А.В., Борисенко С.Н., Хизриева С.С., Ветрова Е.В., Борисенко Н.И., Минкин В.И. // «Сверхкритические флюиды: теория и практика». 2018. №2. С. 15.
- [3] Лекарь А.В., Максименко Е.В., Борисенко С.Н., Ветрова Е.В., Хизриева С.С., Борисенко Н.И., В.И. Минкин. // «Сверхкритические флюиды: теория и практика». 2019. Т.14 №2. С. 14-22.
- [4] Лекарь А.В., Максименко Е.В., Борисенко С.Н., Хизриева С.С., Борисенко Н.И., Минкин В.И. // «Сверхкритические флюиды: теория и практика». 2019. Т.14, №4. С. 34-41.
- [5] Hayashi Y. Pot economy and one-pot synthesis //Chemical science. 2016. Т. 7. №. 2. С. 866-880.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г. № БАЗ0110/20-3-09ИХ) и гранта РФФИ № 19-33-90211-Аспиранты

СИНТЕЗ СО-КРИСТАЛЛОВ МЕФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ И НИКОТИНАМИДА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА: ОТ ПОРОШКА К МОНОКРИСТАЛЛАМ

*Е.А. Вакслер^{1,2}, Р.Д. Опарин³, А.А. Дышин³, С.В. Шишкина^{1,4}, М.Г. Киселев³,
А. Идрисси²*

¹*Харьковский Национальный Университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина*

²*Лаборатория спектральных исследований (LASIR – UMR8516) Университета Лилль,
Вильнёв-д-Аск, Франция*

³*Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова РАН, Иваново*

⁴*НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков, Украина*

Выборочное получение фармацевтических кристаллических фаз не всегда является тривиальной задачей, а недостаточный контроль условий синтеза и, как следствие, продукта способен привести к изменению свойств итогового препарата (карбамазепин, ритонавир, мебендазол и т.д.). Применение неклассического метода перекристаллизации из сверхкритического диоксида углерода (скСО₂) способно избавить от этого неудобства. Синтез в закрытом реакторе минимизирует вклад случайных компонентов (локальный перегрев, контаминация и т.д.) и позволяет применить дополнительный параметр давления в процессе получения фаз активных фармацевтических ингредиентов (АФИ). Углекислый газ снижает токсичность и легко удаляется из большинства веществ.

Этот метод не новый, но ранее он обладал серьезным недостатком в виде разделения работы с АФИ на два этапа: изначальное исследование кристаллической фазы и промышленный ее синтез. Связано это было в основном с невозможностью получить образцы кристаллов, подходящие для классического точного определения структуры АФИ. Применение дополнительных экспериментов по выращиванию кристаллов из классических растворителей влечет за собой двойную работу по поиску условий для будущего производства и для роста образцов для анализа. Так строение твердой фазы остается не описанным для многих порошков АФИ.

В данной работе к известному методу кристаллизации из сверхкритического растворителя мы добавили возможность выращивания кристаллов с размерами достаточными для монокристалльного рентгеноструктурного анализа непосредственно из скСО₂. Была синтезирована кристаллическая фаза, содержащая сразу два АФИ:

мефенамовую кислоту (МФК) и никотинамид (НА), что позволило повысить растворимость первого в воде в сравнении с полиморфными модификациями чистой МФК более чем в 1.5 раза и скорость растворения кристаллов МФК:НА.

Синтез проводился с использованием предварительно высушенных под вакуумом (при 60°C и 10⁻⁴ бар) образцов АФИ (I полиморфных модификаций согласно принятой классификации) в изолированном реакторе (Рис. 1), вакуумированном перед закачкой чистого CO₂ (99.95%), при постоянных температуре, давлении (1.1 критической плотности) и скорости перемешивания магнитной мешалки (300 об/мин). Температура варьировалась от 40 до 190°C с шагом 50°. Длительность эксперимента – от 24 часов до 3 недель. Также были опробованы различные соотношения исходных фаз МФК и НА (1:2, 1:1 и 2:1).

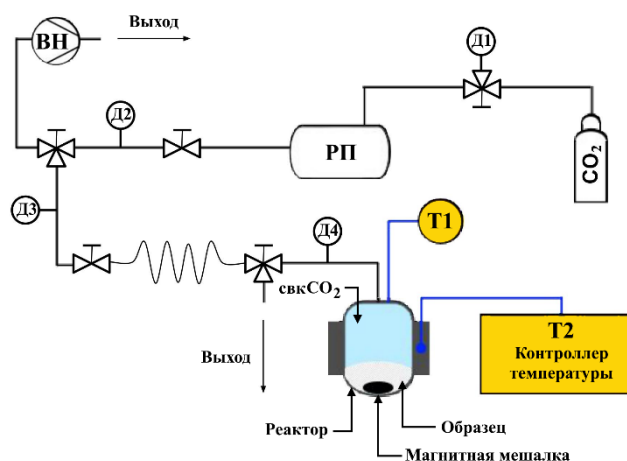


Рисунок 1. Экспериментальная установка, использованная для синтеза со-кристаллов МФК-НА: Д1-Д4 – датчики давления; Т1-Т2 – датчики температуры; РП – ручной пресс; ВН – вакуумный насос.

Вариация условий синтеза повлияла на выход продукта и его дисперсность. Так при температурах свыше 120°C (плавление НА) происходило осмоление продукта синтеза даже при самых коротких экспериментах, а при 40°C результаты порошкового рентгеновского анализа (ПРД) показали полное совпадение дифрактограмм со смесью исходных фаз. Аналогично при временах синтеза до 4 дней доля со-кристалла в продукте была ниже таковой для 3-хнедельного эксперимента. За 4 суток формирование смешанной фазы завершалось, будучи идентичной порошку после 3-хнедельной выдержки, однако образцы были исключительно поликристаллическими. Рост крупных со-кристаллов наблюдался не ранее чем после недели в реакторе, а для монокристалльного рентгеновского анализа подходили экземпляры после 2-х недель. Частота вращения мешалки не менялась, дабы не уменьшать скорость роста кристаллов. Давление бралось низким, ведь его повышение заведомо повысило бы выход синтеза.

Наибольшее влияние оказало соотношение МФК и НА в исходной смеси. По данным ПРД порошки, полученные при недостатке НА, содержали некоторую долю исходных фаз, в то время как при молярном соотношении МФК:НА 1:2 присутствовали только пики новой структуры со следовыми примесями исходных (Рис. 2).

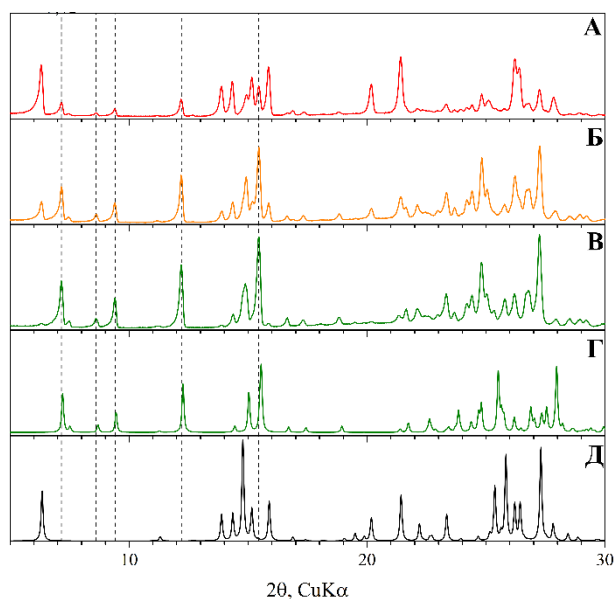


Рисунок 2. Экспериментальные ПРД дифрактограммы образцов, полученных при 90°C с соотношением исходных веществ (МФК:НА) 2:1 (А), 1:1 (Б), 1:2 (В) и рассчитанные на основании монокристаллических данных дифрактограммы со-кристалла и физической смеси с соотношением МФК:НА как 1:2

Анализ структуры монокристаллов (Рис. 3) посредством монокристаллического рентгеновского анализа показал ее соответствие таковой расшифрованной ранее по данным синхротронного эксперимента. В ходе рассмотрения межмолекулярных взаимодействий выявлено, что в структуре присутствуют 2 молекулы НА (А и Б), отличные по расположению и роли в структурообразовании. Первая молекула А образует межмолекулярные водородные связи O2-H2...N4 с молекулой МФК и N5-N5A...N2 со второй молекулой НА (Б). Молекулы Б образуют centrosymmetric димер В-В за счет связей N3-N3B...O3, в котором каждая из молекул связана с молекулой НА (А). В результате в структуре можно выделить гексамерный фрагмент (Рис. 3). МФК здесь формирует одну водородную связь, что может объяснить повышение ее растворимости при образовании со-кристалла.

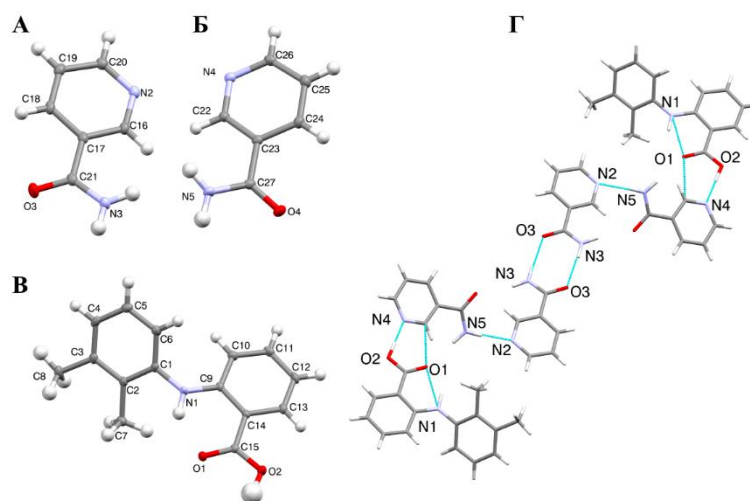


Рисунок 3. Структура со-кристалла: А – НА (А), Б – НА (Б), В – МФК, гексамерный фрагмент, сформированный межмолекулярными водородными связями (Г)

Согласно полученным данным инфракрасной Фурье-спектроскопии диффузионного отражения чистых соединений и со-кристалла наибольшему влиянию подвержены карбамидные группы НА (Табл. 1). Повышение волнового числа для валентных колебаний связей N-H и C=O говорит об их ослаблении относительно исходных веществ, в то же время колебательная структура МФК отличается незначительно. ИК спектры со-кристалла в значительной мере отличаются от исходных АФИ и могут быть использованы для анализа полноты преобразования фаз.

Таблица 1. Положения пиков (см^{-1}) в процессе со-кристаллизации

Тип колебания	МФК	НА	Со-кристалл
ν (N-H)	3311	3157	3307
			3386
		3361	3402
δ (N-H)	1576	-	1577
			1591
ν (C=O)	1647	1674	1649
			1684

RESS-эксперимент, проведенный при оптимизированных условиях, тем не менее не дал полной конверсии исходных фаз МФК и НА в со-кристалл, ограничившись лишь мольной долей со-кристалла порядка 20% в продукте. Это вновь демонстрирует более высокую эффективность короткого синтеза в изолированном реакторе при перемешивании по сравнению с классическими неравновесными методами.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОНИЗАЦИИ МЕТОДОМ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АНТИСОЛЬВЕНТНОГО ОСАЖДЕНИЯ
ИНДИВИДУАЛЬНОГО ПРЕКУРСОРА НА МОРФОЛОГИЮ SmCoO₃,
ПОЛУЧЕННОГО ТВЕРДОФАЗНЫМ ТЕРМОЛИЗОМ**

*А.М. Воробей¹, А.В. Гавриков¹, Е.В. Белова^{1,2}, А.Б. Илюхин¹, Н.Н. Ефимов¹,
О.О. Паренаго¹, В.В. Лунин^{1,2}*

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

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

Исследовано влияние параметров процесса сверхкритического антисольвентного осаждения (SAS) на морфологию и размер осаждаемого прекурсора. Показано, что обработка прекурсора методом SAS приводит к меньшему размеру частиц SmCoO₃, получаемого при твердофазном термолизе, а также его более высокой макроскопической пористости, по сравнению с образцами, полученными без дополнительной обработки.

Благодаря ряду уникальных свойств, керамические системы на основе *3d-4f*-оксидов в настоящее время вызывают достаточно большой интерес и интенсивно исследуются. Одним из таких перспективных материалов является кобальтат самария (SmCoO₃). SmCoO₃ может быть использован в большом количестве различных сфер применения: как катализатор углекислотной конверсии метана, активный компонент газовых сенсоров, в протонообменных мембранных топливных элементах и т.д. В связи с этим разработка методов получения чистых образцов SmCoO₃ различной морфологии является актуальной задачей. При этом, характеристики частиц конечного SmCoO₃ должны зависеть от морфологии размера частиц прекурсора. Одним из перспективных методов получения микрочастиц с узким заданным распределением по размеру является сверхкритическое антисольвентное осаждение (SAS). В данной работе исследовали влияние обработки данным методом прекурсора на свойства конечных частиц SmCoO₃.

В качестве прекурсора в настоящей работе был использован самарий кобальт фенантролин (**1**) (рис. 1).

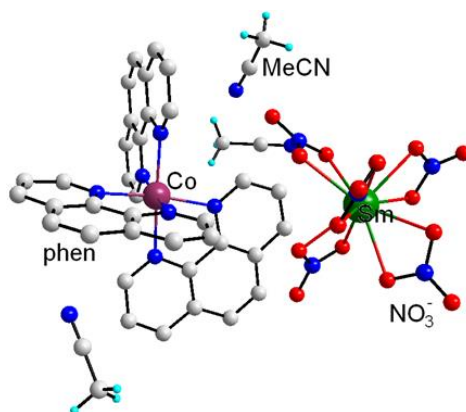
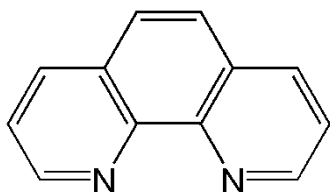
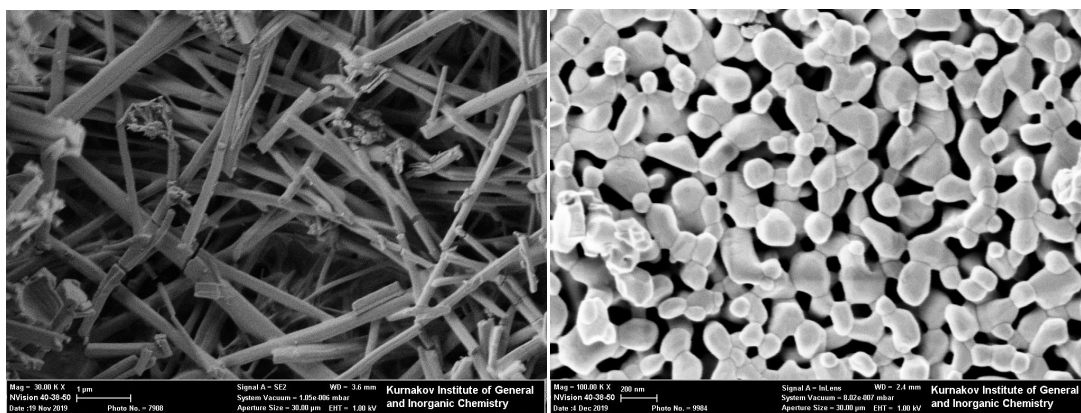


Рис. 1. Молекулярная структура прекурсора $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Sm}(\text{NO}_3)_5] \cdot 2\text{MeCN}$.

phen = 1,10-фенантролин



Для получения максимально различающихся по размеру и морфологии частиц (**1**), микронизованных методом SAS, осаждение проводили из этанола и метанола при различных концентрациях (**1**) в исходном растворе. Пример полученных методом SAS частиц данного вещества приведён на рис 2а. Путём пиролиза микронизованного методом SAS соединения (**1**) были получены наночастицы SmCoO_3 (рис. 2б). Была проведена оптимизация пиролиза по времени и температуре. Проведено сравнение образцов SmCoO_3 , полученных из комплекса (**1**) обработанных методом SAS и без предварительной обработки. Показано, что обработка прекурсора методом SAS позволяет получать частицы SmCoO_3 с более узким распределением по размеру и меньшего размера, а также более высокой макроскопической пористости, по сравнению с образцами, полученными без дополнительной обработки.



а

б

Рис. 2. СЭМ-фотография комплекса (**1**), микронизованного методом SAS (а) и SmCoO_3 , полученного отжигом микронизованного методом SAS (б)

Исследования по сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурному анализу выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ АНТРАЦЕНА В СРЕДЕ КОМПЛЕКСНОГО СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

А.М. Семенова¹, А.В. Гавриленко¹, А.А. Степачёва¹, М.Е. Маркова^{1,2}, М.Г. Сульман¹

¹Тверской государственный технический университет

²Тверской государственный университет

Аннотация: В данной работе проведено исследование влияния состава комплексного сверхкритического растворителя на крекинг антрацена, выбранного в качестве модельного соединения тяжелых фракций нефти, в присутствии оксидных катализаторов, нанесенных на сверхсшитый полистирол (СПС) путем гидротермального осаждения в среде субкритической воды. В качестве растворителя использовалась смесь н-гексана и пропанола-2 (с содержанием пропанола-2 от 0 до 50 об. %). Было найдено, что состав растворителя 40 об. % пропанола-2 и 60 об. % н-гексана является наиболее оптимальным для сверхкритической конверсии антрацена с получением легких циклических и ароматических продуктов.

Нефть представляет собой сложную смесь высоко гидрофобных углеводородов. В ее состав входят преимущественно линейные углеводороды с числом углеродных атомов от 4 до 30, а также ароматические и нафтеновые соединения. Каталитическая гидропереработка нефтяных фракций представляет собой устоявшуюся и широко используемую технологию очистки, обычно используемую для повышения качества фракций нефти. Существует два типа технологий гидропереработки: каталитическая гидроочистка и каталитический гидрокрекинг. Процесс гидроочистки направлен на извлечение нежелательных гетероатомов, таких как сера, азот и кислород так же, как металлов и частичное восстановление ароматики. Каталитический гидрокрекинг - это

процесс конверсии, который в основном направлен на снижение температуры кипения нефтяных фракций. Он используется для переработки тяжелых нефтяных фракций, газойля, вакуумного газойля и т.д. Жидкофазный каталитический крекинг - технология, наиболее часто используемая для конверсии тяжелых нефтяных фракций с целью получения бензина и пропана.

В настоящее время ведутся разработки, направленные на уменьшение себестоимости процессов переработки тяжелых нефтей, заключающиеся в поиске новых катализаторов и условий проведения процесса. Одним из таких подходов является использование сверх- и субкритических жидкостей в качестве растворителей для процессов гидрокрекинга. Процессы гидрокрекинга в СКФ характеризуются как высокой конверсией, так и выходом легких фракций (бензиновой, керосиновой). Все исследования отмечают, что использование сверхкритических растворителей, помимо обеспечения высокой конверсии сырья, приводит к снижению вязкости и плотности получаемого продукта, а также предотвращает закоксовывание катализатора, обеспечивая больший срок его службы [1-4].

Вторым направлением развития процессов гидропереработки является использование оксидных катализаторов. При этом активность оксидных катализаторов в процессах гидрокрекинга напрямую зависит от дисперсности активной фазы и наличия гидроксильных групп на поверхности катализатора. Высокая площадь поверхности, наличие большого количества гидроксильных групп и высокая дисперсность частиц активной фазы катализаторов приводит к увеличению эффективности процессов гидроконверсии нефтяного сырья, обеспечивая высокоселективный крекинг углеводородов нефти [5-7].

В данной работе проводилось исследование крекинга антрацена, выбранного в качестве модельного соединения, в среде комплексного сверхкритического растворителя в присутствии оксидных катализаторов, нанесенных на сверхсшитый полистирол (СПС). Синтез катализатора проводили путем гидротермального осаждения гидроксидов металлов на полимерную матрицу СПС в среде субкритической воды с последующим переводом гидроксида в оксидную фазу [8]. Проведены исследования по влиянию состава комплексного растворителя на конверсию антрацена и выход продуктов крекинга. В качестве растворителя использовалась смесь н-гексана и пропанола-2 (с содержанием пропанола-2 от 0 до 50 об. %). Анализ жидкой фазы проводился методом газовой хроматомасс-спектрометрии.

Для оценки влияния состава растворителя на конверсию антрацена проведены были выполнены эксперименты по варьированию концентрации пропанола-2 (от 0 до 50

об. %) в н-гексане. Результаты исследования влияния состава растворителя на конверсию антрацена представлены на рисунке 1.

Увеличение концентрации пропанола-2 в растворителе увеличивает степень конверсии исследуемого соединения в некаталитическом и каталитическом процессах, повышая степень конверсии до 100 % в присутствии катализаторов при содержании спирта более 40 об. %. Такие результаты можно объяснить ускорением реакции крекинга за счет увеличения концентрации донора атомов водорода, которым является пропанол-2 в сверхкритическом состоянии, а также увеличением растворимости антрацена.

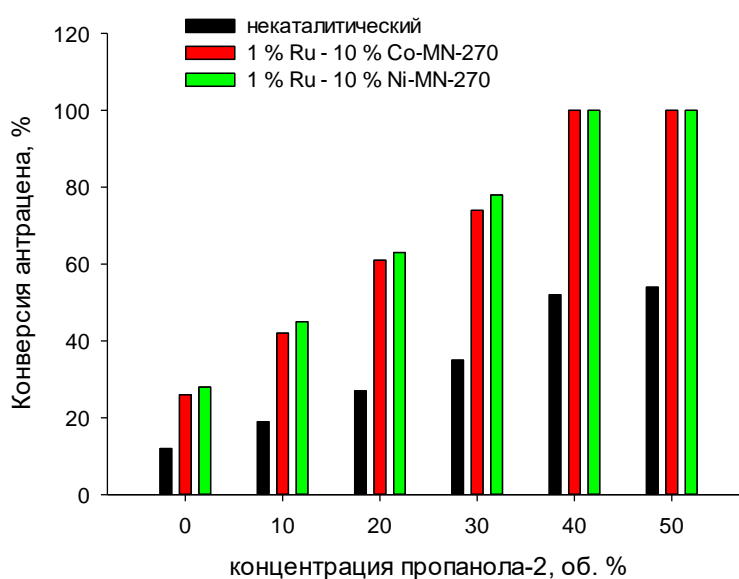


Рисунок 1 – Влияние состава растворителя на конверсию антрацена

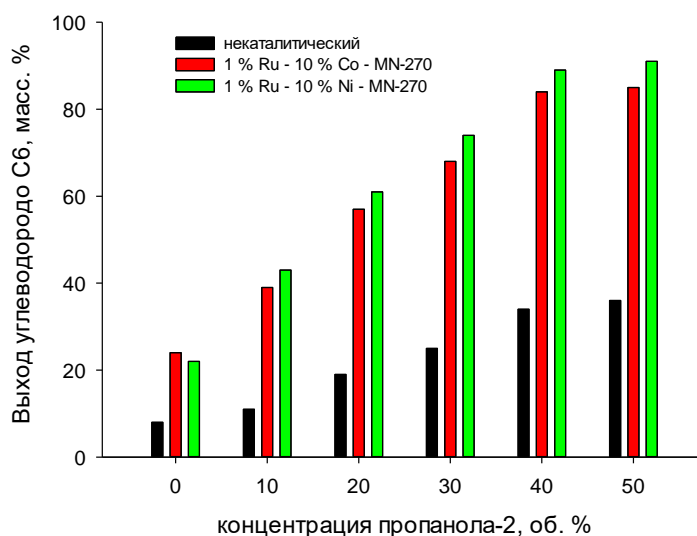


Рисунок 2 – Влияние состава растворителя на выход продуктов крекинга

Концентрация пропанола-2 так же оказывает значительное влияние на состав получаемого продукта (Рисунок 2). Основными продуктами некаталитического крекинга

антрацена являются бензол, толуол и ксилол. Использование катализаторов (в частности 1 % - Ru-10 % - Ni-MN-270) приводит к образованию бензола и циклогексана с максимальным выходом до 25 мас. % циклогексана и 55 мас. % бензола. Таким образом, исходя из проведенных экспериментов, состав растворителя 40 об. % пропанола-2 и 60 об. % н-гексана является наиболее оптимальным для сверхкритической переработки антрацена с получением легких циклических и ароматических продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yeletsky P.M. Phenanthrene catalytic cracking in supercritical water: effect of the reaction medium on NiMo/SiO₂ catalysts / P.M. Yeletsky, T.R. Reina, O.A. Bulavchenko, A.A. Saraev, E. Yu. Gerasimov, O.O. Zaikina, J.M. Bermúdez, P. Arcelus-Arrillaga, V.A. Yakovlev, M. Millan // *Catalysis Today*, 2019. – Vol. 329. – P. 197–205.
2. Reina T.R. Anthracene aquacacking using NiMo/SiO₂ catalysts in supercritical water conditions / T.R. Reina, P. Yeletsky, J.M. Bermúdez, P. Arcelus-Arrillaga, V.A. Yakovlev, M. Millan // *Fuel*, 2016. – Vol. 182. – P. 740–748.
3. Tan L. Catalytic cracking of 4-(1-naphthylmethyl)bibenzyl in sub- and supercritical water / L. Tan, O. Erdenebaatar, G. Liu, N. Yamane, P. Ai, A. Otani, Y. Yoneyama, G. Yang, N. Tsubaki // *Fuel Processing Technology*, 2017. – Vol. 160. – P. 34–38.
4. Gai X.-K. Catalytic bitumen cracking in sub- and supercritical water / X.-K. Gai, H. Arano, P. Lu, J.-W. Mao, Y. Yoneyama, C.-X. Lu, R.-Q. Yang, N. Tsubaki // *Fuel Processing Technology*, 2016. – Vol. 142. – P. 315–318.
5. Alibouri M., Ghoreishi S.M., Aghabozorg H.R. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene using CoMo/Al-HMS nanocatalyst synthesized by supercritical deposition / *J. of Supercritical Fluids*, 2009. – Vol. 49. – P. 239–248.
6. Haji S., Zhang Y., Erkey C., Atmospheric hydrodesulfurization of diesel fuel using Pt/Al₂O₃ catalysts prepared by supercritical deposition for fuel cell applications / *Applied Catalysis A: General*, 2010. – Vol. 374. – P. 1–10.
7. Quilfen C. In situ Raman investigation of the preparation of HDS catalyst precursors using scCO₂ / C. Quilfen, T. Tassaing, D. Uzio, C. Aymonier // *The Journal of Supercritical Fluids*, 2018. – Vol. 141. – P. 104–112.
8. Stepacheva A.A. Ni catalyst synthesized by hydrothermal deposition on the polymeric matrix in the supercritical deoxygenation of fatty acids // A.A. Stepacheva, M.E. Markova, A.V. Bykov, A.I. Sidorov, M.G. Sulman, V.G. Matveeva, E.M. Sulman / *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, 2018. – Vol. 125. – P. 213-226.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-08-00080) и РНФ (грант 19-79-10061).

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕМОСТАТИЧЕСКИХ АЛЬГИНАТ-ХИТОЗАНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ

Н.А. Горшкова¹, О.С. Бровко^{1,2}, И.А. Паламарчук¹, К.Г. Боголицын^{1,2}, А.Д. Ивахнов², Д.Г. Чухчин², Н.И. Богданович²

¹Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лаверова УрО РАН, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 23.

²Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 17.

На основе интерполиэлектролитного комплекса альгинат-хитозан и карбоната кальция с использованием сверхкритических флюидов получены композиционные аэрогельные материалы с развитой мезопористой структурой. Площадь удельной поверхности образцов составляет 400 м²/г, средний размер пор – 19,3 нм, общий объем пор – 1,93 см³/г. Показана возможность использования полученных композиционных аэрогелей для создания гемостатических и ранозаживляющих материалов с включением антисептического лекарственного вещества (фурацилин). Показано, что в течение 5 часов происходит практически полное высвобождение фурацилина (88-95 %) из матрицы аэрогеля, что обусловлено развитой поверхностью носителя.

Разработка и внедрение гемостатических материалов, а также комбинированных препаратов для местной остановки кровотечений является приоритетной задачей современной фундаментальной и практической медицины. В качестве основы для их производства используют множество полимеров: коллаген, желатин, окисленную целлюлозу, альбумин и т.д., но наибольший интерес представляют альгинат и хитозан – признанные во всем мире гемостатики, которые, благодаря наличию реакционно способных групп могут связываться с мембранами клеток крови, вызывая их адгезию и активацию плазменного гемостаза. Как альгинат, так и хитозан характеризуются широким спектром медикобиологических свойств, усиливающих их терапевтический эффект. Они обладают выраженным антибактериальным, ранозаживляющим и иммуностимулирующим действием и разрешены для применения в медицине во многих странах мира [1].

Целью настоящей работы являлось создание новых гемостатических материалов на основе интерполиэлектролитного комплекса альгинат-хитозан (ИПЭК АЛNa-ХТ) и карбоната кальция с использованием сверхкритических флюидов.

Известно, что ионы кальция в составе лечебных покрытий обладают выраженными кровеостанавливающими свойствами. Кроме того, микрочастицы CaCO_3 используют в качестве порогена при получении высокопористых материалов [2]. В настоящей работе введение CaCO_3 приводит к практически мгновенному формированию гидрогеля, т.к. одновременно протекают два процесса: образование хелатных комплексов ионов Ca^{2+} с полиэлектролитами (ПЭ) и ИПЭК АЛNa с ХТ.

Ранее было установлено, что аэрогели, полученные на основе гидрогелей при эквимольном соотношении компонентов с концентрацией АЛNa и ХТ 2,5 г/л имеют близкие текстурные характеристики. Удельная поверхность образцов – 248-262 м²/г, общий объем пор – 1,17-1,24 см³/г, из них объем мезопор – 1,05-1,07 см³/г, а средняя ширина пор – 17,9-20,2 нм [3].

Введение микрочастиц CaCO_3 в композицию приводит к получению композиционных аэрогельных материалы, текстурные параметры которых превосходят показатели аэрогелей, полученных без использования такового. Концентрация ионов кальция оказывает влияние на плотность сетки гидрогеля и, соответственно, на структуру и физико-химические свойства полученных в сверхкритических условиях аэрогельных материалов. Экспериментально была определена концентрация CaCO_3 , соответствующая максимально развитой поверхности аэрогеля (400 м²/г) (табл.). При этом, структура полученных аэрогельных материалы характеризуется наличием открытых с обоих концов капилляров, имеющих трубчатую форму, что способствует высокой скорости впитывания жидкости и обеспечивает эффективность их практического применения в качестве гемостатических средств.

Таблица. Текстурные характеристики композиционных аэрогелей АЛNa-ХТ, содержащих Ca^{2+}

АЛNa/CaCO ₃ , г/г	S _{уд} , м ² /г		V пор, см ³ /г			d _{ср.} пор, нм
	ВЕТ	мезопор	Σ	микро	мезо	
1:0,09	302	244	1,49	0,000	1,19	19,7
1:0,18	400	323	1,93	0,036	1,83	19,3
1:0,27	323	268	1,42	0,000	1,35	17,6

В качестве основного критерия эффективности альгинат-хитозановых аэрогельных материалов была принята влагопоглощающая способность образцов. Результаты оценивали по показателю степени набухания (q , г/г), который рассчитывали по разнице между массой аэрогеля после набухания и его начальной массы, отнесенной

к массе исходного аэрогеля. Представленные на рисунке 1 кривые кинетики набухания аэрогелей свидетельствуют о высокой скорости набухания образцов, при этом активное влагопоглощение происходит в течение первого часа. С увеличением содержания кальция в аэрогеле влагопоглощающая способность образцов увеличивается. При этом, 1 г аэрогелевого материала удерживает 20–40 г жидкости при сохранении формы, что позволяет отнести полученные материалы к суперадсорбентам.

В качестве образца сравнения использовали ранозаживляющую губку «Альгипор А», промышленно выпускаемую АО «Архангельский Опытный Водорослевый Комбинат» на основе альгината натрия, комплексно связанного с ионами Ca^{2+} . Губка «Альгипор А» имеет низкие значения текстурных характеристик. Площадь удельной поверхности составляет $7 \text{ м}^2/\text{г}$, а объемом пор не превышает $0,01 \text{ см}^3/\text{г}$. В качестве антисептика губка «Альгипор А» содержит фурацилин (ФЦ), активный в отношении грамположительной микрофлоры. Однако губка «Альгипор А» обладает неограниченной способностью к набуханию, в связи с чем сопоставление влагопоглощающей способности полученных аэрогелевых материалов и губки «Альгипор» не проводилось.

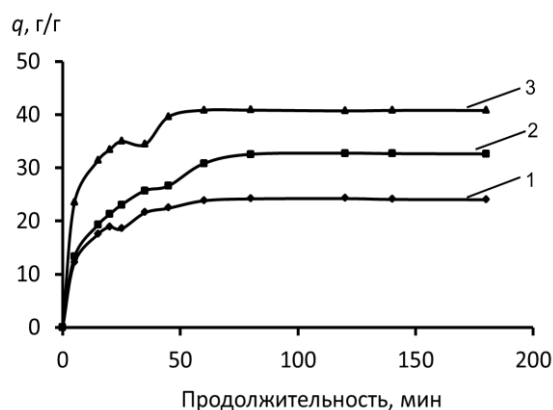


Рис. 1. Кинетика влагопоглощения аэрогеля АЛNa-ХТ при соотношениях АЛNa/СаСОз, г/г : 1 – 1:0,09, 2 – 1:0,18, 3 – 1:0,27

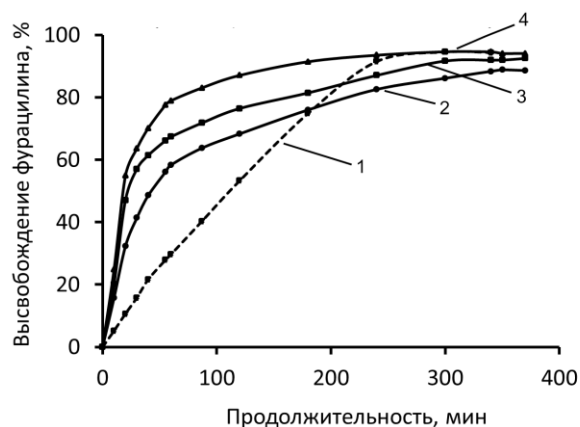


Рис. 2. Кинетика массопереноса фурацилина из губки «Альгипор А» (1) и аэрогеля АЛNa-ХТ при соотношениях АЛNa/СаСОз, г/г : 2 – 1:0,09, 3 – 1:0,18, 4 – 1:0,27

Помимо высокой впитывающей способности гемостатический материал должен также обладать бактерицидными свойствами, чтобы предотвратить или купировать развитие раневых инфекций. Методом решения может быть введение в матрицу полученных аэрогелей антисептика фурацилина. Аэрогель выдерживали в растворе антисептика, отмывали, далее изучали скорость высвобождения фурацилина из матрицы аэрогеля спектральным методом при длине волны 367 нм. На рис. 2 отражен кинетический профиль высвобождения ФЦ. Для всех образцов аэрогелей кинетика

высвобождения имеет долговременный пролонгированный характер с постепенным выходом лекарственного вещества. В течение 5 часов происходит практически полное высвобождение ФЦ (88-95 %) из матрицы аэрогеля, что обусловлено развитой поверхностью носителя. Кроме того, скорость высвобождения ФЦ существенно зависит от количества введенного Ca^{2+} в матрицу аэрогеля. Увеличение содержания Ca^{2+} в композиционном аэрогеле приводит к увеличению скорости высвобождения ФЦ. Высвобождение ФЦ из матрицы «Альгипор А» имеет в основном линейный характер, что, по-видимому, связано с большей способностью АЛNa удерживать ФЦ за счет сил электростатического взаимодействия. При этом, вследствие неограниченной способностью к набуханию область практического использования рассасывающейся губки «Альгипор А» ограничивается несильным паренхиматозным кровотечением или применением на заключительном этапе хирургического вмешательства.

Таким образом, на основе ИПЭК АЛNa-ХТ, связанного с ионами Ca^{2+} синтезированы композиционные аэрогели, характеризующиеся высокими значениями удельной поверхности ($400 \text{ м}^2/\text{г}$) и большим объемом открытых с обоих концов мезопор ($1,83 \text{ см}^3/\text{г}$). Введение фурацилина придает композиции АЛNa-ХТ, связанной с ионами Ca^{2+} бактерицидные свойства. Высокая эффективность композиции определяет возможности ее применения в более широкой области лечения ран, в сравнении с губкой «Альгипор А». Полученные результаты могут найти применение при создании гемостатических и ранозаживляющих материалов, позволяющих эффективно бороться с кровопотерей, что в условиях современного дефицита компонентов крови является социальной и экономической необходимостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nicolae A., Alexandru M.G. Polymer fibers in biomedical engineering. In *Materials for Biomedical Engineering*. Elsevier, 2019. P. 1-20.
- Xie, M. Alginate-controlled formation of nanoscale calcium carbonate and hydroxyapatite mineral phase within hydrogel networks. *Acta Biomaterialia*. 2010. Vol. 6. P. 3665-3675.
- Вальчук Н.А, Бровко О.С., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А, Боголицын К.Г., Ивахнов А.Д., Чухчин Д.Г., Богданович Н.И. Новый подход к созданию аэрогелей на основе альгината и хитозана // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. 2018. № 3. С. 83.

МОДИФИКАЦИЯ КСЕНОГЕННОЙ КРОШКИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМ БЕЛКОМ bmp-2 С ПОМОЩЬЮ ПОЛИЛАКТИДНОЙ ФИКСАЦИИ В СРЕДЕ СКФ-CO₂

М.В. Гурин, А.А. Венедиктов¹, А.Е. Лукьянов²

1. ООО «Кардиоплант», г. Пенза, 440004

2. Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, Российская федерация

Исследована способность L/D изомера полилактида, вязкостью 0,2 см³/г, массой 30 кДа в среде сверхкритического диоксида углерода создавать тонкую пленку на пористой поверхности высокоочищенного ксеногенного костного матрикса с целью фиксации на его нем предварительно нанесенных биоактивных веществ, для создания имплантируемых биоинженерных конструкций с медленным выходом активного компонента. Были получены снимки электронной микроскопии материала с пленкой. В результате был получен материал с нанесенным фактором роста: костным морфогенетическим белком bmp-2. В ходе эксперимента *in vitro* на мезенхимальных стромальных клетках были получены результаты подтверждающие повышение остеогенных свойств материала благодаря тому, что фиксация полилактидом обеспечивает дозированный выход биоактивного компонента.

Ключевые слова: полилактид, сверхкритический диоксид углерода, ксеногенный костный матрикс, биоактивные вещества, дозированный выход

Современные стратегии регенеративной медицины направлены на восстановление архитектуры патологически измененной ткани путем замещения костного дефекта имплантатом, помещенным в зону повреждения [1]. Для остеозамещения используют различные материалы как биологического происхождения, так и синтетические. Наиболее часто применяют: деминерализованный костный матрикс, биокерамику, коллагеновые матриксы, аналоги костного минерала – гидроксиапатит, трикальций фосфат. Недостатками их являются низкая остеокондуктивная и остеоиндуктивная эффективность (биологическая активность) [2]. Что бы обеспечить запросы практической хирургии необходимы биоинженерные

конструкции, пригодные для замещения значительных по площади дефектов. Такие конструкции должны обладать следующими свойствами: сохранение физических и анатомических свойств донорской кости, высокой прочностью, быстрой фиксацией в зоне имплантации и регенеративным потенциалом [3]. Лиофилизированные, деминерализованные и депротеинизированные материалы из ксенокости обычно используют как костный матрикс. Основным преимуществом этих материалов является доступность и давняя история клинического применения [4]. Однако серьезным недостатком этих материалов является непредсказуемое значение биологической активности, пониженная биосовместимость [5]. Поэтому представляется весьма актуальной разработка технологии нанесения, например антибактериальных биокомпазиционных покрытий на поверхность имплантатов с последующим комплексным обследованием их свойств *in vivo* и *in vitro* с целью установления антибактерицидных свойств, безвредности для животных и остеоинтерграционного потенциала [6]. Так же предложено нанесение факторов роста - bmp-2 на костный матрикс [7]. Однако для эффективности такого рода изделий требуется медленное дозированное выделение биоактивной субстанции из материала, а простое нанесение даже учитываю мультимпористую поверхность костного матрикса не дает длительности действия вещества. В настоящее время известно, что наиболее перспективными в качестве матриц для систем медленного выхода являются биоразрушаемые полиэферы монокарбоновых кислот, таких как полилактиды, полигликолиды, полигидроксиалканоаты и т.д. Эти полиэферы, при свойственном им высоком уровне биосовместимости, распадаются в организме и в окружающей среде на безвредные фрагменты, метаболизирующиеся в конечном случае до воды и углекислого газа, а в некоторых случаях сами являются естественными метаболитами организма [8]. Однако они не обладают биологической активности в плане стимуляции роста собственной кости в отличие от костного матрикса, имеющего естественную архитектуру и состоящего из природного белка коллагена. Поэтому перспективным кажется создание композиционного материала, в основе которого был бы костный матрикс пропитанный биоактивной субстанцией, а сверху бы его покрывал бы тонкий слой полимера способного как и сам матрикс к биодеградации и резорбции в организме, при которой медленно бы выделялся биоактивный агент. В качестве такого полимера использовали L/D стереоизомер полилактида. Полилактид из L/D-лактида как аморфный материал имеет высокую скорость биодеградации. Еще одним плюсом полилактида является его хорошая биосовместимость [9]. Исходя из вышеописанного представляется весьма перспективным после пропитки пористой поверхности биоактивным агентом, покрыть

ее полилактидной пленкой, которая бы способствовала медленному поступлению биоактивной субстанции из материала по мере биодegradации как полимера так и матрикса. Однако к методу нанесения полимера на поверхность матрикса предъявляются определенные требования, касающиеся сохранения биосовместимости, биоактивности агента, чистота и экологичность. Для их соблюдения требуется использование невысокой температуры, отсутствие токсичности воздействия. Потенциальную возможность использовать метод воздействия сверхкритическим флюидом CO₂ с учетом его относительно низких параметров среды для достижения сверхкритического CO₂ (Т от 31,2°C, Р от 72,8 атм), отсутствием токсичности, инертностью, необходимых для сохранения биоактивных компонентов и степени чистоты для создания медицинских изделий с заданными свойствами, данный метод представляется весьма перспективным [10]. Достаточно изучено, что L/D- полилактид набухает в сверхкритическом диоксиде углерода [11]. Это происходит на основе явления снижения температуры стеклования, пластификации, набухания и вспенивания аморфных и частично кристаллических полимеров в сверхкритической среде [12].

Нами были проделаны два этапа по созданию биокомпозитного покрытия фиксируемого на поверхности костного имплантата с помощью полилактида в среде сверхкритического диоксида углерода.

На первом этапе приготовили буферный раствор 10 мл 0,5 М NaCl, 50 мМ CaCl₂, 25 мМ Трис-НСl рН 7,5, препарат белка в виде лиофилизата, растворили в приготовленном растворе в стеклянном стакане, в полученный раствор поместили костную крошку размером частиц 0,25-0,5 мм, тщательно перемешали крошку для полного поглощения ею жидкости, выдержали 1 сутки при Т=2-3°C, еще раз перемешали, заморозили при 60-80°C на 6-12 часов и лиофилизировали. На втором этапе взяли L/D полилактид, из соотношения к крошке 1:2, измельчили до порошкообразного состояния, смешали с вышедшей с лиофилизации костной крошкой в стеклянном стакане, тщательно перемешивая до получения однородной консистенции. Стакан с крошкой поместили в реактор установки сверхкритической флюидной экстракции «Waters», подали углекислый газ и довели параметры среды до Р= 250 атм, Т=35°C, установили статический режим и выдержали материал в реакторе 30 мин, сбросили давление до атмосферного, выгрузили материал, тщательно перемешали до рыхлого состояния, поместили в воздухопроницаемые пакеты и стерилизовали оксидом этилена. Полученный продукт имел на вид явное изменение структуры поверхности (рис 1).

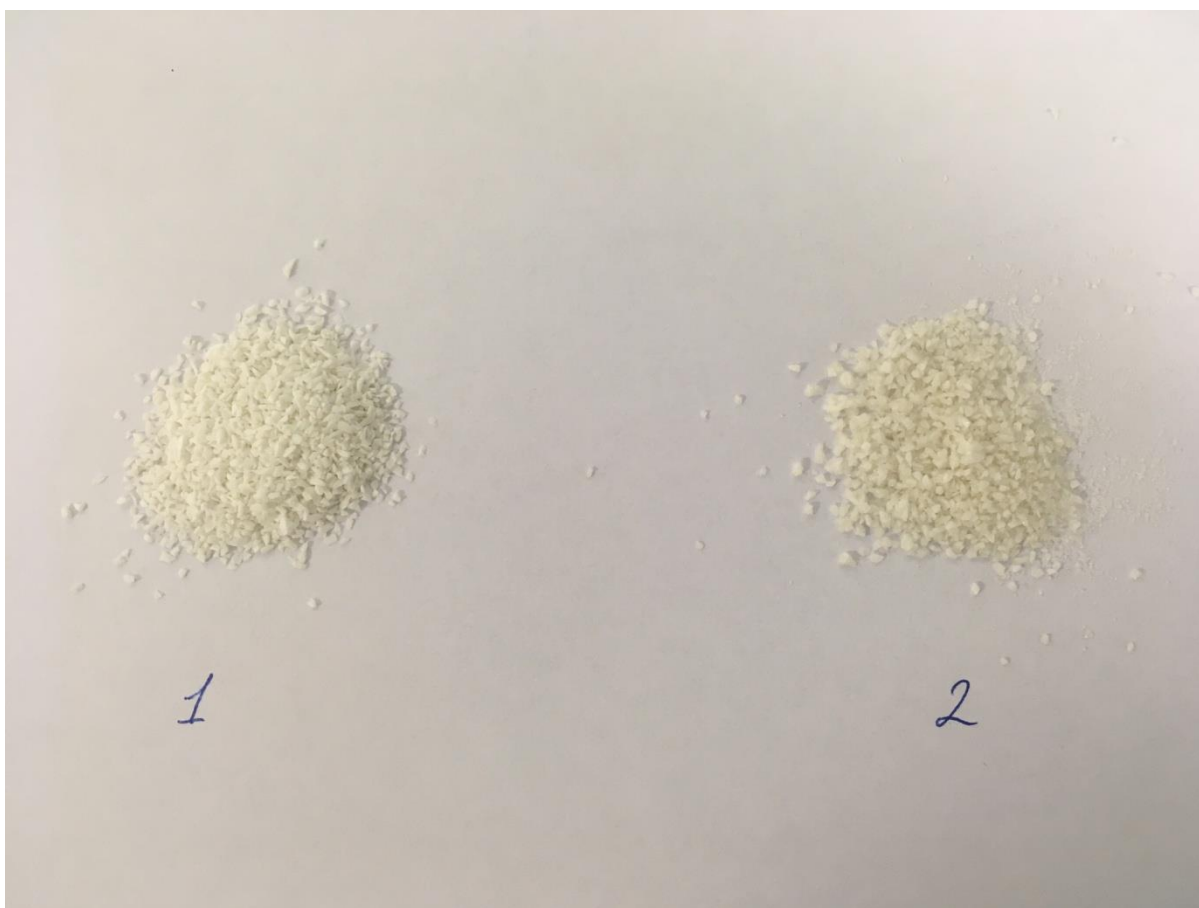


Рисунок №1. Изменение поверхностной структуры костной крошки после модификации полилактидом (1- чистая крошка; 2- после нанесения PLA)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю.А. Предеин, В.В. Рерих. Костные и клеточные имплантаты для замещения дефектов кости Современные проблемы науки и образования. 2016 г. №6.
2. Ю.М. Ирьянов, Н.А. Кирьянов, О.В. Дюрягина. Успехи современного естествознания.2014г. №4.С 24-28.
3. И.А.Кирилова, В.Т.Подорожная, Ю.П. Шаркеев, С.В.Николаев, А.В. Пененко, П.В.Уваркин, П.В.Ратушняк, В.В.Чебодаева, Е.А.Анастасиева, С.К.Голушко, А.В.Корель. Комплексные проблемы сердечно-сосудистых заболеваний. 2017г. №6.С25-36.
4. <https://bioimplantat.ru/articles/articles/kostnye-materialy-dlya-osteoplastiki/>
5. В.В. Зайцев, Р.С. Есипов, Н.В. Олейник, Ю.С. Лукина М.Г. Васильев, А.Д. Мартынов, Д.Б. Поважный.
[http://костная пластика.рф/ publications/289/](http://костная_пластика.рф/publications/289/)
6. А.В. Лясникова, А.В. Лепилин, В.Н.Лясников, Д.А. Смирнов, О.С. Мостовая. Вестник СГТУ.2010.№1(44).
7. М.С. Бартов. Новые биотехнологические подходы к созданию стеоиндуктивных материалов на основе белка rhBMP-2, полученного микробиологическим синтезом в *Escherichia coli*. Автореферат. Москва. 2015 г.
8. А.А Шумилова, Е.И. Шишацкая, Н.М Маркелова, Ю.С Винник, А.П. Зуев, А.К. Кириченко, Н.С. Соловьева. Фундаментальные исследования, 2015, № 7 (часть 4), С 697-706.
9. Т.З. Мамуладзе, В.А Базлов, В.В Павлов, М.А Садовой. Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, 2011г, С 451-455.

10. Д. Ю. Залепугин, Н. А. Тилькунова, И. В. Чернышова, В.С. Поляков. Сверхкритические флюиды: Теория и практика, Том 1, №1, 2006г, С 27-51.
11. С.Э Богородский, Т.С. Захарина, Е.В Кузнецов, С.А. Минаева, В.К Попов, А.Б Соловьева, П.С.Тимашев. Сверхкритические флюиды: Теория и практика, Т 8, №2, 2013 г.
12. Е.А. Марквичева, Е.Н. Антонов, А.В. Попова , С.Э. Богородский , В.В. Лихарева , Б.М. Фельдман , С.М. Струкова , В.К. Попов , Л.Д. Румш. Биомедицинская химия. 2009г. Том 55.№4. С.479-488.

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЮ БИО-НЕФТИ

А.А. Дмитриева¹, А.А. Степачёва², В.Г. Матвеева², М.Г. Сульман²

¹Тверской государственный университет

²Тверской государственный технический университет

Аннотация: В работе описан новый подход к деоксигенированию модельных соединений био-нефти (анизола, гваякола) с использованием сверхкритических флюидов в качестве растворителя и доноров водорода. Мы оценили возможность использования комплексного растворителя, состоящего из неполярного н-гексана и пропанола-2, используемого в качестве Н-донора. Эксперименты показали, что в присутствии 20 об. % пропанола-2 в н-гексане приводит к самой высокой (до 99%) конверсии модельных соединений. Использование Pd-и Со-содержащих катализаторов позволило получить 90 % ароматических соединений (бензол и толуол), в то время как в присутствии Ru и Ni основными продуктами были циклогексан и метилциклогексан (до 98%).

Быстрый пиролиз считается одним из наиболее перспективных методов, позволяющих эффективно превращать лигноцеллюлозную биомассу в жидкость, называемую био-нефтью. Поскольку био-нефть представлена, в основном, кислородсодержащими соединениями, образующимися при деполимеризации лигнина, высокое содержание кислорода и высокая кислотность приводят к таким недостаткам, как низкая стабильность при хранении, низкая теплотворная способность, высокая вязкость и низкая смазывающая способность. Из-за этого био-нефть нуждается в

модернизации за счет снижения концентрации кислородных соединений (например, путем деоксигенирования).

Существует множество работ, посвященных гидродеоксигенированию как био-нефти, так и ее модельных соединений. Практически все исследования проводятся в атмосфере водорода в среде углеводородов C₁₀-C₁₄ в качестве растворителя [1], что приводит к образованию фенолов и циклических спиртов в качестве основного продукта. При использовании некоторых катализаторов (например, благородные металлы, нанесенные на активированный уголь или углеродные нанотрубки), могут быть получены ароматические и циклические соединения [1]. Из-за высокой вязкости используемых растворителей, а также низкой растворимости водорода, процесс требует жестких условий (температура и давление водорода).

Последние тенденции в области деоксигенирования сосредоточены на проведении процесса с использованием безводородных подходов, в частности в среде сверхкритических растворителей. Наиболее часто в качестве растворителя используется сверхкритическая вода [2, 3]. Среди других растворителей используются тетралин [4], метанол [5], этанол [6], вторичные спирты [7] и муравьиная кислота [1].

В данной работе проводилось исследование процесса деоксигенирования анизола и гваякола – типичных модельных соединений био-нефти – в среде комплексного сверхкритического растворителя, состоящего из неполярного н-гексана и полярного пропанола-2. В качестве катализаторов, использовались никель, палладий, кобальт и рутений, нанесенные на сверхсшитый полистирол (СПС) методом гидротермального осаждения [8]. Анализ жидкой фазы проводился методом газовой хромато-масс-спектрометрии.

Исследовано влияние состава растворителя на деоксигенирование модельных соединений био-нефти без использования катализатора. Состав растворителя варьировался от 0 до 30 об. % пропанола-2 в н-гексане. Результаты экспериментов представлены в Таблице 1.

Таблица 1 – Влияние концентрации пропанола-2 в н-гексане на конверсию модельных соединений био-нефти

Концентрация пропанола-2, об. %	Относительная скорость при 50 % конверсии, моль·л ⁻¹ ·мин ⁻¹		Выход фенолов, %	
	Анизол	Гваякол	Анизол	Гваякол
0	0.0035	0.0028	69	65
10	0.0037	0.0030	78	73
20	0.0045	0.0034	94	91
30	0.0039	0.0032	95	91

Расчет относительных скоростей реакции при 50% конверсии субстрата показал, что состав растворителя практически не влияет на скорость конверсии модельных соединений био-нефти. Однако состав продукта сильно зависит от концентрации пропанола-2. Анализ продуктов реакции показал преимущественное образование фенольных соединений (фенола и пирокатехина), свидетельствующее о гидролизе эфирных связей в ходе реакции. Метанол также наблюдался среди продуктов реакции, подтверждая предложенный механизм реакции. Наибольший выход фенола (до 94 %) наблюдался при концентрации пропанола-2 20 об. %.

Использование катализаторов, синтезированных методом гидротермального осаждения, приводит к значительному увеличению скорости конверсии модельных соединений био-нефти (Таблица. 2). Наибольшая скорость конверсии как для анизол, так и для гваякола наблюдалась при использовании Ni- и Pd-содержащих катализаторов. Катализаторы на основе Co и Ru показали более низкую скорость деоксигенирования за счет более низкой каталитической активности металлов при удалении гетероатомов. Анализ продуктов реакции показал, что присутствие 5%-Pd-СПС и 5%-Co-СПС приводит к образованию до 90% ароматических соединений (бензола и толуола), указывающих на протекание реакций деоксигенирования и трансметилирования. Использование 5%-Ru-СПС и 5%-Ni-СПС приводит к образованию до 99% циклических соединений (циклогексана и метилциклогексана). В этом случае основными путями реакции были трансметилирование и гидрирование. Образование циклоалканов можно объяснить высокой гидрирующей активностью Ru и Ni.

Таблица 2 - Влияние катализаторов на конверсию модельных соединений био-нефти

Катализатор	Относительная скорость при 50 % конверсии, моль·л ⁻¹ ·мин ⁻¹		Выход фенолов, %		Выход ароматики, %		Выход циклических соединений, %	
	Анизол	Гваякол	Анизол	Гваякол	Анизол	Гваякол	Анизол	Гваякол
Некаталитический	0.0045	0.0034	94	91	5	7	-	-
5%-Co-СПС	0.0064	0.0046	9	15	87	83	4	2
5%-Ni-СПС	0.0096	0.0077	-	-	1	2	99	98
5%-Pd-СПС	0.0086	0.0066	3	6	91	90	6	4
5%-Ru-СПС	0.0072	0.0055	-	-	3	5	97	95

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hidajat M.J., Riaz A., Kim J. A two-step approach for producing oxygen-free aromatics from lignin using formic acid as a hydrogen source / Chem. Eng. J., 2018. – Vol. 348. – P. 799–810.
2. Remón J. Towards a sustainable biofuels production from lignocellulosic bio-oils: Influence of operating conditions on the hydrodeoxygenation of guaiacol over a Mo₂C/CNF catalyst / J. Remón, E. Ochoa, C. Foguet, J.L. Pinilla, I. Suelves // Fuel Proces. Technol., 2019. – Vol. 191. – P. 111–120.
3. Sirous-Rezaei P. Insight into the effect of metal and support for mild hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolics to BTX aromatics / P. Sirous-Rezaei, J. Jae, K. Cho, C.H. Ko, Y.-K. Park // Chem. Eng. J., 2019. – Vol. 377. – Article 120121.
4. Afifi A.I. The aryl ether bond reactions with H-Donor solvents: Guaiacol and tetralin in the presence of a catalyst / A.I. Afifi, E. Chornet, R.W. Thring, R.P. Overend // Fuel, 1996. – Vol. 75. – P. 509–516.
5. Tsujino J., Kawamoto H., Saka S. Reactivity of lignin in supercritical methanol studied with various lignin model compounds / Wood Sci. Technol., 2003. – Vol. 37. – P. 299–307.
6. Cui K. Selective conversion of guaiacol to substituted alkylphenols in supercritical ethanol over MoO₃ / K. Cui, L. Yang, Z. Ma, F. Yan, K. Wu, Y. Sang, H. Chen, Y. Li // Appl. Catal. B: Env., 2017. – Vol. 219. – P. 592–602.
7. Philippov A.A., Chibiryaev A.M., Martyanov O.N. Raney® nickel-catalyzed hydrodeoxygenation and dearomatization under transfer hydrogenation conditions—Reaction pathways of non-phenolic compounds / Catal. Tod., 2019. – Vol. 329. – DOI: 10.1016/j.cattod.2019.05.033.
8. Stepacheva A.A. Ni catalyst synthesized by hydrothermal deposition on the polymeric matrix in the supercritical deoxygenation of fatty acids // A.A. Stepacheva, M.E. Markova, A.V. Bykov, A.I. Sidorov, M.G. Sulman, V.G. Matveeva, E.M. Sulman / Reac. Kinet. Mech. Cat., 2018. – Vol. 125. – P. 213-226.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-08-00318) и РНФ (грант 19-79-10061).

КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂ ДЛЯ СИНТЕЗА САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В.Ю. Долуда, В.Г. Матвеева, Н.В. Лакина, М.Г. Сульман

Тверской государственной технической университет

Аннотация: В данной работе проводилось исследование возможности синтеза салициловой кислоты с использованием сверхкритического диоксида углерода в качестве реагента. Было проведено исследование влияния давления, температуры,

концентрации реагентов, типа противоиона на процесс карбоксилирования фенола в сверхкритическом диоксиде углерода. В ходе проведенного исследования были определены оптимальные условия проведения реакции карбоксилирования фенола: $t = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{CO}_2} = 8.0\text{ МПа}$, $c(\text{CO}_2)/c(\text{Фенола})=1.05$.

Салициловая кислота - важный представитель ароматических оксокислот. Данное соединение имеет широкое применение в промышленности. Салициловая кислота имеет ярко выраженное противовоспалительное действие, поэтому используется при производстве болеутоляющих и жаропонижающих средств. Одними из наиболее значимых ее производных являются ацетилсалициловая кислота и метиловый эфир салициловой кислоты. Большое количество салициловой кислоты используется в пищевой промышленности в качестве консерванта, а также при производстве кормов. Салициловая кислота широко используется при производстве азокрасителей и сложноэфирных душистых веществ [1].

В настоящее время производство салициловой кислоты основано на использовании метода Кольбе-Шмитта. Основной технологической особенностью метода Кольбе-Шмитта является возврат до половины количества фенола в процессе реакции карбоксилирования фенолята натрия и образования динатрий замещенной салициловой кислоты. В результате протекания вышеуказанного процесса максимальный теоретический выход составляет 50% от количества используемого фенолята натрия, кроме того остаточный фенол загрязняет салициловую кислоту [2]. Одним из путей решения этой проблемы является использование сверхкритического диоксида углерода в качестве реакционной среды и реагента [3].

В данной работе проводился синтез салициловой кислоты с использованием сверхкритического диоксида углерода в качестве реагента. Было проведено исследование влияния давления, температуры, концентрации реагентов, типа противоиона на процесс карбоксилирования фенола в сверхкритическом диоксиде углерода. Процесс проводился в стальном реакторе высокого давления PARR – 4251 (Parr Instrument, США). Предварительно проводился синтез фенолята натрия или калия путем взаимодействия фенола с гидроксидом натрия или калия с 5% избытком. Синтез проводился в течение 2 часов при температуре $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. После температура в реакторе поднималась до $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, открывался холодильник и производилась отгона воды в течение 1-го часа. В дальнейшем для полного удаления воды из реакционной смеси через реактор продувался газообразный азот с расходом 20 мл/мин в течение часа. Предварительно

высушенный фенолят натрия или калия, находящийся в реакторе, догревался до необходимой температуры (180-300 °С) и внутрь реактора подавался углекислый газ, количество которого отмерялось дозирующим насосом. Давление в системе регулировалось при помощи редуктора. Реакция проводилась в течение 6 часов, с ежечасным отбором пробы в ходе реакции. Количество образующихся продуктов и остаточного фенола определялось методом ВЭЖХ.

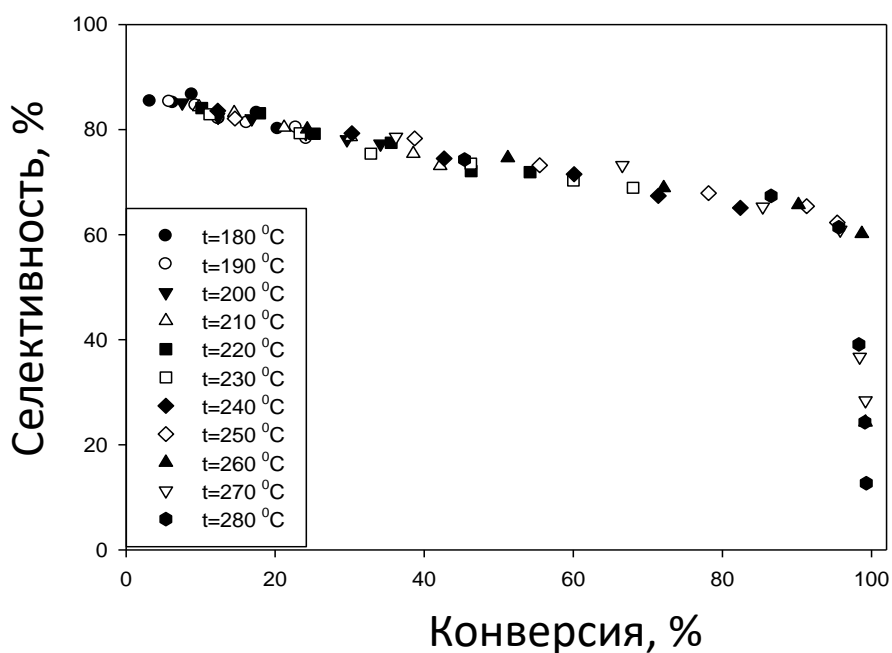


Рисунок 1 – Влияние температуры на образование салициловой кислоты

Исследование влияния температуры на процесс карбоксилирования показал, что при температуре 180 °С за 6 часов достигается 20% конверсия фенолята натрия. При увеличении температуры до 250 °С наблюдается рост конверсии до 95% за 6 часов процесса. При дальнейшем увеличении температуры до 280 °С наблюдается достижение 95% конверсии субстрата уже на третьем часе протекания карбоксилирования (Рисунок 1). При малых конверсиях фенолята натрия наблюдаемая селективность процесса по салициловой кислоте составляет 70-85%, при этом основным побочным продуктом является п-оксибензойная кислота. При достижении конверсии фенолята натрия в 90-98% наблюдается резкое снижение селективности процесса связанное с дальнейшим карбоксилированием салициловой кислоты и образованием 2.4 – дикарбокси фенолята натрия.

Изучение влияния давления диоксида углерода на выход салициловой кислоты показало, что повышение давления углекислого газа способствует увеличению скорости конверсия фенолята натрия, однако увеличение давления не оказывает особого влияния

на увеличение селективности процесса синтеза салициловой кислоты. При этом с увеличением конверсии наблюдается значительное уменьшение селективности процесса по салициловой кислоте с 87% до 60-65%, что свидетельствует о протекании параллельного побочного процесса образования *p*-карбоксифенолята натрия.

В ходе проведенного исследования были определены оптимальные условия проведения реакции карбоксилирования фенола: $t = 250$ °С, $P_{CO_2} = 8.0$ МПа, $c(CO_2)/c(Фенола)=1.05$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang C. Synthesis of acetyl salicylic acid over WO_3/ZrO_2 solid superacid catalyst / C. Zhang, T. Liu, H.-J. Wang, F. Wang, X.-Y. Pan // Chemical Engineering Journal, 2011. – Vol. 174. – Is. 115. – P. 236-241.
2. Tyagi B., Mishra M.K., Jasra R.V. Solvent free synthesis of acetyl salicylic acid over nano-crystalline sulfated zirconia solid acid catalyst / Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010. – Vol. 317. – Is. 1–215. – P. 41-45.
3. Iijima T., Yamaguchi T. K_2CO_3 -catalyzed direct synthesis of salicylic acid from phenol and supercritical CO_2 / Applied Catalysis A: General, 2008. – Vol. 345. – Is. 131. – P. 12-17.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-29-06004).

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ЭТАНОЛОМ ПЛОДОВОГО ТЕЛА ГРИБА *FOMES FOMENTARIUS*

Д.В. Жильцов¹, О.С. Бровка¹, Т.А. Бойцова¹, А.Д. Ивахнов^{1,2}

¹ФГБУН ФИЦКИА РАН, г. Архангельск.

²САФУ им. Ломоносова, г. Архангельск.

Аннотация: Исследована возможность получения биологически активных веществ из плодового тела гриба *Fomes fomentarius* методом сверхкритической флюидной экстракцией этанолом. В ходе эксперимента варьировали давление, температуру и продолжительность процесса. Установлено, что при давлении 100 атм. и температуре 100 °С выход твёрдого экстракта составил 10,4 % масс., увеличение температуры до 180 °С приводит к увеличению выхода в 1,7 раз. Увеличение давления

со 100 до 250 атм. при температуре 250 °С привело к незначительному увеличению выхода от 40,1 до 41,8 %. Показано, что оптимальными условиями сверхкритической флюидной экстракции этанолом плодового тела *F. fomentarius* являются давление 100 атм. и температура 250 °С при продолжительности экстракции 2,7 часа.

Введение

В настоящее время уделяется большое значение вопросам извлечения биологически активных веществ (БАВ) растительного происхождения, в том числе из высших базидиомицетов. Соединения, синтезируемые грибами, обладают широким спектром свойств, связанных с гипогликемической, антиноцицептивной, противовоспалительной, противоинфекционной и противоопухолевой активностями [1].

Традиционно БАВ выделяют из растительного сырья экстракцией органическими растворителями, причем не всегда безопасными и наносящими вред окружающей среде. Все большую популярность набирает сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ) для получения БАВ [2,3]. Преимущества метода – использование нетоксичных растворителей (углекислый газ, вода, этанол), более высокая производительность технологии по сравнению с традиционной жидкостной экстракцией, а также возможность настройки растворяющей способности сверхкритического растворителя в сравнительно широких пределах путём варьирования давления и температуры. Благодаря этим преимуществам СКФЭ может стать перспективным методом выделения БАВ из высших базидиомицетов и использование полученных экстрактов в качестве добавок в лекарственных препараты.

Кроме вышеперечисленного гриба как источник БАВ имеют ряд преимуществ, таких как независимость от сезонных факторов, масштабность производства, большая скорость воспроизводства биомассы, что приводит к сокращению времени и затрат на производство.

Одним из перспективных видов грибов для промышленного производства, а также использование в качестве источника БАВ является трутовый гриб *F. fomentarius* (трутовик настоящий). Экстракты из плодового тела *F. fomentarius* обладают гипогликемической, антихолестеринемической, железо-восстанавливающей активностями, стимулируют тканевое дыхание и применяются в качестве пищевых добавок [4].

Цель данной работы – подбор оптимальных условий получения БАВ из биомассы гриба *F. fomentarius* методом сверхкритической флюидной экстракции этанолом.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выступал дереворазрушающий гриб вида *F. fomentarius* (L.) Fr. (рис. 1), отобранный с древесины березы в смешанном лесу на территории Холмогорского района Архангельской области.



Рис – 1 –Плодовое тело гриба *F. fomentarius*

Плодовое тело очищали от посторонних примесей (частиц коры) и высушивали на воздухе в отсутствии прямого солнечного света. Биомассу гриба хранили в плотных бумажных пакетах в темноте при комнатной температуре. Перед экстракцией грибное сырье размалывали на лабораторной мельнице ЛН-201, для исследования отобрана фракция размером 2,0 – 0,2 мм, составляющая 80 % от размолотого образца.

Экстракция суб- и сверхкритическим этанолом выполнена на установке, состоящей из насоса высокого давления (НРР 4001, Czechoslovakia), термостата Memmert UF 66 и ручного регулятора давления ВР 66. Точность поддержания давления 0,1 атм, точность поддержания температуры 0,5 °С. Навеску сырья (измельченное плодовое тело) (~1 г) помещали в автоклав объёмом 10 мл (Waters, USA), закачивали этиловый спирт (для вытеснения воздуха с целью предотвратить окисление) и разогревали термостат до требуемой температуры. Продолжительность нагрева не превышала 20 минут. После установления требуемой температуры, объект обрабатывали этанолом при скорости потока 0,5 мл/ мин. Продолжительность экстракции составляла 2,5 часа, сбор экстракта осуществляли последовательно в течение равных промежутков времени, составлявших 20 минут. По окончании экстракции экстракционную ячейку быстро охлаждали водой комнатной температуры.

Определение сухих веществ в экстрактах проводили по ГОСТу [5].

Результаты и обсуждение

Для определения оптимальных параметров сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) из биомассы гриба *F. fomentarius* были проведены 4 серии экспериментов, в которых варьировались температура и давления. Эффективность СКФЭ определяли по выходу сухих веществ в сериях, отбирая пробы через каждые 20

минут в течение всего эксперимента. В таблице 1 представлены результаты по СКФЭ биомассы плодового тела *F. fomentarius*

Таблица 1 – Выход сухих веществ в экстрактах в зависимости от условий СКФЭ биомассы плодового тела *F. fomentarius*

Продолжительность экстракции, мин	Условия экстракции (давление/температура)			
	100 атм./ 100 °С	100 атм./ 180 °С	100 атм./ 250 °С	250 атм./ 250 °С
	Выход твердого экстракта, %			
20	1,8	2,9	3,0	3,3
40	4,0	6,0	7,2	10,3
60	5,9	8,5	13,4	20,3
80	7,2	10,7	21,1	28,9
100	8,1	12,6	27,8	33,8
120	8,7	14,2	30,2	36,7
162	10,4	18,3	40,1	41,8

Выход сухих веществ в условиях СКФЭ этанолом 100 атм. и 100 °С составил 10,4 %, повышение температуры до 180 °С способствовало увеличению выхода до 18,3 %. При увеличении температуры до 250 °С наблюдается максимальный выход сухих веществ, который составил от 40,1 до 41,8 %. Однако повышение давления от 100 до 250 атм. не оказало существенное влияние на выход.

Таким образом, оптимальными условиями СКФЭ является 100 атм. и 250 °С, дальнейшее увеличение давления не способствует увеличению выхода сухих веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Проценко, М.А. Разработка технологии экспериментальных образцов препаратов из высших базидиомицетов: спец. 03.01.06 «биотехнология» : дис. ... канд.-та биол. Наук. / Проценко Мария Анатольевна. – Кольцово, 2017. – 178 с.
2. Бровко О.С., Ивахнов А.Д., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А. Сверхкритическая флюидная экстракция усниновой кислоты из лишайника рода *Cladonia* // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2017. Т. 12. № 1. С. 41-49.
3. Бойцова Т.А., Бровко О.С., Ивахнов А.Д., Жильцов Д.В. Оптимизация процесса скф-экстракции усниновой кислоты из лишайника *Usnea subfloridana* // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2019. Т. 14. № 4. С. 9-18.
4. Носов, А.И. Состав и физико-химические свойства экстрактов трутовых грибов: спец. 14.04.02 «фармацевтическая химия, фармакогнозия» : автореферат ... канд.-та хим. наук. / Носов Антон Игоревич. – Казань, 2013. – 19 с.
5. ГОСТ 28561-90. Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения сухих веществ или влаги (с Изменением N 1): введ. впервые: дата введения 1991-07-01. – Москва: Стандартинформ, 2011. – 22 с.

Исследование проведено в ходе выполнения ФНИ 2018-2020 г. «Физико-химические, генетические и морфологические основы адаптации растительных

объектов в условиях изменяющегося климата высоких широт» № гос.регистрации АААА-А18-118012390231-9 с использованием оборудования ЦКП КТ РФ-Арктика (ФИЦКИА УрО РАН).

**СОЗДАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОТРУБКАМИ МЕТОДАМИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО
АНТИСОЛЬВЕНТНОГО ОСАЖДЕНИЯ И БЫСТРОГО РАСШИРЕНИЯ
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЙ**

Я.И. Зуев^{1,2}, А.М. Воробей¹, К.Б. Устинович¹, О.О. Паренаго^{1,2}, В.В. Лунин^{1,2}

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

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

Данная работа посвящена оптимизации метода быстрого расширения сверхкритических суспензий (RESS) для обработки углеродных нанотрубок и разработке метода получения композита полиуретана с равномерно распределёнными в матрице углеродными нанотрубками методом сверхкритического антисольвентного осаждения (SAS). Установлено, что использование азота в процессе RESS позволяет более эффективно диспергировать УНТ, чем в случае CO₂. Методом SAS получен электропроводящий композит на основе полиуретана и УНТ, который использовался в качестве сырья для 3D-печати.

Полимерные композиты с углеродными нанотрубками (УНТ) представляют новый класс материалов, представляющий большой интерес в последние десятилетия. Добавление УНТ в матрицу полимера позволяют придать полимеру электропроводящие свойства, а также существенно улучшить его механические характеристики. Данный композитный материал обладает свойствами, которые применяются в аэрокосмической индустрии, лазерном оборудовании, при создании суперконденсаторов, мембран для очистки сточных вод и опреснения и др. сферах.

Основной проблемой, которая возникает при получении таких композитов, является агломерация нанотрубок. Наиболее распространённые способы получения композита, например обработка в растворе, не позволяет избежать агломерации из-за большого времени перехода из жидкой фазы в твердую. За время проведения процесса УНТ образуют агрегаты, а стабильность суспензий нанотрубок во времени - низкая. Для эффективного диспергирования УНТ используют ПАВ и обработку ультразвуком в течение долгого времени. Однако при обработке УНТ ультразвуком могут существенно изменяться, в частности укорачиваться, что приводит к изменениям свойств конечного продукта. В качестве альтернативного метода обработки УНТ может выступать использованный в данной работе метод быстрого расширения сверхкритических суспензий (RESS: Rapid Expansion of Supercritical Suspensions). Сведение времени проведения процесса к минимуму позволяет уменьшить степень агломерации УНТ. В данной работе это было сделано путём применения метода сверхкритического антисольвентного осаждения (SAS: Supercritical AntiSolvent), который позволяет добиться высоких скоростей массопереноса, в том числе и в процессах получения твёрдых субстанций из растворов.

Целью данной работы являлась получение электропроводящих композитов на основе полиуретана с одностенными УНТ методом сверхкритического антисольвентного осаждения. В работе представлены данные по поиску оптимальных условий обработки УНТ методом RESS, а также оптимизация получения композита на основе полиуретана с равномерным распределением УНТ методом SAS. Установлено, что использование в качестве сверхкритического флюида азота позволяет более эффективно диспергировать УНТ, чем в случае CO_2 . Методом SAS композит осаждали из диметилсульфоксида и N-метилпирролидона. Были оптимизированы параметры, такие как концентрация полимера в исходном растворе, соотношение скоростей потока раствора и сверхкритического CO_2 и т.д., которые сильно влияют на морфологию получаемого продукта. На рис. 1 представлена СЭМ-фотография порошка композита полиуретана и УНТ, полученного методом SAS. Данный порошок использовали в качестве сырья для 3D-печати. Была получена серия образцов композита с разным содержанием УНТ в матрице и найден порог перколяции получаемого композита полиуретана с УНТ. Кроме того, проведено сравнение получаемого методом SAS продукта с композитом, полученным методом водного коагуляционного осаждения.

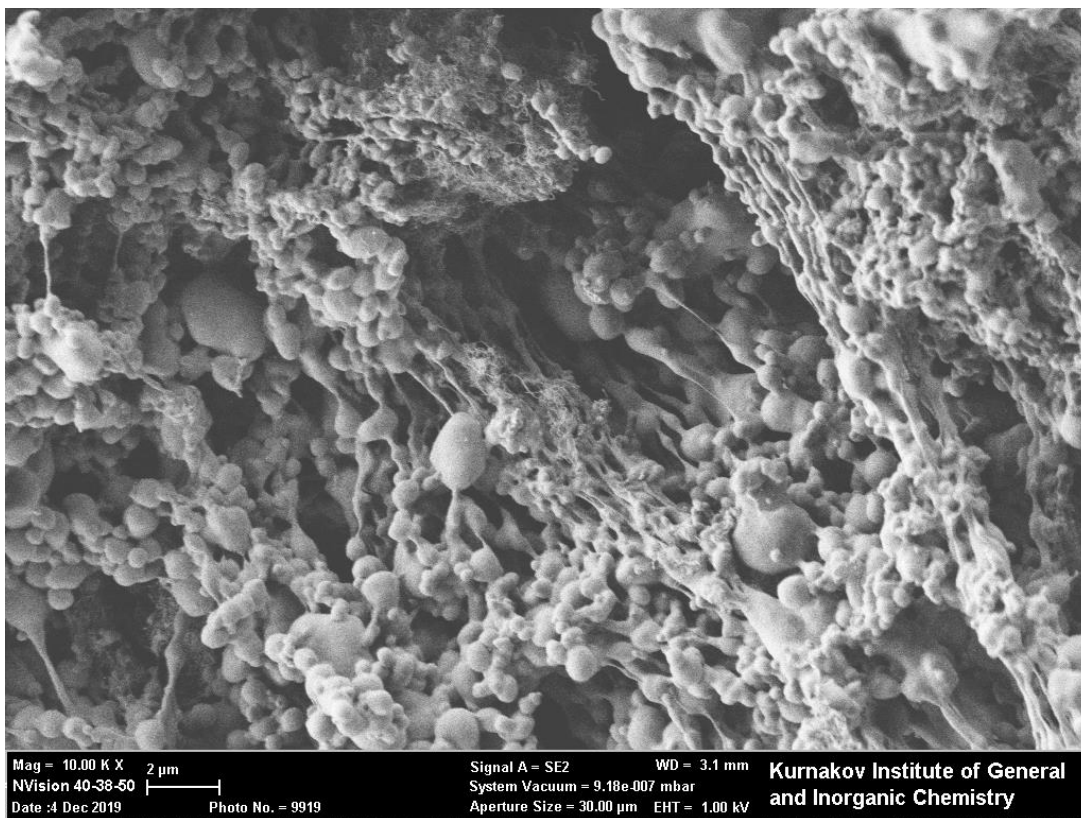


Рис. 1. СЭМ-фотография осаждённого методом SAS порошка композита полиуретана и УНТ, обработанных методом RESS

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда
Фундаментальных Исследований, грант мк 18-29-06071.*

НИТРОКСИЛЬНЫЙ СПИНОВЫЙ ЗОНД В МАТРИЦЕ НА ОСНОВЕ PDLLA: УСТОЙЧИВОСТЬ ПАРАМАГНИТНОГО ФРАГМЕНТА И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ДОПАНТА В ФОСФАТНЫЙ БУФЕРНЫЙ РАСТВОР (PBS) И КЛЕТОЧНУЮ СРЕДУ

Т.А. Иванова¹, Н.А. Чумакова¹, Е.Н. Голубева¹, П.С. Тимашев^{2,3}, А.И. Шпичка²

¹*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова*

²*ФГАОУ ВО Первый МГМУ имени И.М. Сеченова, Москва, Россия*

³*Институт фотонных технологий РАН Федерального Научно-исследовательского*

Центра «Кристаллография и Фотоника» РАН, Москва, Россия

E-mail: Tatianaivanovamsu@gmail.com

Создание материалов медицинского назначения, допированных биологически активными соединениями, предполагает проведение экспериментов по изучению кинетических закономерностей высвобождения молекул допанта в среду, имитирующую биологическую жидкость (эксперименты *in vitro* и *in vivo*), оценку устойчивости допирующих молекул в набухшей полимерной матрице. В данной работе объектами исследования были выбраны полимерные пленки на основе PDLLA, допированные нитроксильными радикалами. Использование парамагнитных соединений в качестве допантов позволяет характеризовать исследуемые системы при помощи спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В качестве сред, имитирующих биологические жидкости, были использованы фосфатный буферный раствор (pH=7.4) и питательная среда следующего состава: DMEM/F12 (1:1) с добавлением 10% фетальной бычьей сыворотки, L-глутамин (5 мг/мл), инсулин-трансферрин-натрия селенита (1:100), bFGF (20 нг/мл) и гентамицина (50 мкг/мл). Часть образцов была заселена сфероидами из мезенхимных стромальных клеток. В работе представлены кинетические зависимости высвобождения нитроксильных радикалов из полимерных пленок, помещенных в жидкую среду, зависимости потери парамагнетизма молекулами допанта внутри набухших матриц, сравнение результатов, полученных в экспериментах *in vitro* и *in vivo*.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-06059).

СИСТЕМА «НИТРОКСИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ / МАТРИЦА НА ОСНОВЕ PDLLA»: УСТОЙЧИВОСТЬ ДОПАНТА И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛ ДОПАНТА В БИОЛОГИЧЕСКУЮ ЖИДКОСТЬ

Т.А. Иванова, Н.А. Чумакова, Е.Н. Голубева

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

E-mail: Tatianaivanovamsu@gmail.com

Использование нитроксильных радикалов в качестве допирующих соединений в системах медицинского назначения «нитроксильный радикал / матрица на основе PDLLA» позволяет характеризовать эти системы при помощи спектроскопии ЭПР. Построение кинетических закономерностей высвобождения молекул допанта из полимерной матрицы, помещенной в жидкую среду, и изучение устойчивости парамагнитных соединений внутри набухшего полимера также возможно при использовании данного метода. Помимо наличия парамагнитных свойств радикал 2,2,5,5 – тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-1-оксил-3-оксид (R5) имеет оптический спектр поглощения в ближней УФ области с максимумом поглощения на длине волны 290 нм. Подобная особенность дает возможность характеризовать системы «радикал R5 / матрица на основе PDLLA» и происходящие с ними процессы не только при помощи спектроскопии ЭПР, но и при помощи оптической спектроскопии.

В данной работе представлено сравнение устойчивости парамагнитных соединений в полимерных матрицах на основе PDLLA, помещенных в жидкую среду. Построены кинетические закономерности высвобождения нитроксильных радикалов из полимерных матриц в среду, имитирующую биологическую жидкость – фосфатный буферный раствор (PBS) (pH=7.4) при температуре 37⁰C и постоянном перемешивании. Произведено сравнение данных по устойчивости радикала R5 внутри набухшей полимерной матрицы, полученных при помощи спектроскопии ЭПР и оптической спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-06059).

ОЦЕНКА ЗНАЧЕНИЙ РАСТВОРИМОСТИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СК CO₂ НА ОСНОВЕ МЕТОДА КЛАССИЧЕСКОГО ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

*Н.Н. Каликин¹, Ю.А. Будков^{1,2}, А.Л. Колесников³, Д.В. Ивлев¹, М.А. Крестьянинов¹,
М.Г. Киселев¹*

¹Институт Химии Растворов РАН им. Г.А. Крестова, Россия

*²Московский Институт Электроники и Математики им. А.Н. Тихонова,
Национальный Исследовательский Университет Высшая Школа Экономики, Россия*

³Institut für Nichtklassische Chemie e.V., Германия

nikolaiKalikin@gmail.com

В работе был проведен расчет значений растворимости лекарственных соединений, используя разработанную методику на основе теории классического функционала плотности. Результаты сравнивались с имеющимися в литературе экспериментальными данными и результатами проведенного моделирования методом молекулярной динамики. В докладе будет представлено подробное описание методики, а также обсуждены полученные результаты.

Для корректного выбора наиболее удачных параметров для проведения процессов сверхкритической микронизации, сокристаллизации и экстракции в фармацевтике необходимо знать растворимость лекарственного соединения в сверхкритическом флюиде. При отсутствии литературных данных для ее определения требуется проведение предварительных экспериментов или достаточно трудоемких и длительных расчетов, в основном опираясь на методы молекулярной динамики. Однако для инженерных применений было бы полезно иметь некий расчетный инструмент, позволяющий получить неэмперически достаточно точные результаты с более высокой скоростью, нежели общепринятые численные подходы. Мы разработали метод [1], демонстрирующий возможность создания подобного инструмента. В основе подхода лежит определение вкладов сублимации и сольватации соединения для расчета значений растворимости. Параметры сублимации достаточно легко найти в литературе, так как их экспериментальные значения являются неотъемлемыми характеристиками каждого нового лекарственного соединения. С другой стороны, быстрое и достаточно точное

вычисление свободной энергии сольватации соединения молекулами флюида является нетривиальной задачей. В рамках предложенного подхода для решения данной задачи предлагается использовать теорию классического функционала плотности (подробное описание представлено в [1]). Методика была использована для расчета значений растворимости ряда лекарственных соединений: ибупрофен, карбамазепин, аспирин и др., и полученные результаты продемонстрировали удовлетворительное согласие с экспериментом и компьютерным моделированием. Одним из ключевых моментов является определение параметров взаимодействия между молекулами соединения и флюида, которые мы получаем фитируя имеющиеся в литературе значения их критических параметров. Стоит отметить, что для лекарственных соединений критические параметры можно определить, используя только приближенные методы. С другой стороны, интересна возможность получения параметров взаимодействия из квантовых расчетов, что избавляет от проблем, связанных с неточностями аппроксимированных значений критических параметров, и возможно дает более точные значения свободной энергии сольватации, а следовательно и растворимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Budkov Y.A., Kolesnikov A.L., Ivlev D.V., Kalikin N.N., Kiselev M.G. // Journal of Molecular Liquids. 2019. 276. P. 801.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № RFMEFI61618X0097)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЫ ПИРАЦЕТАМА НА ОСНОВЕ ОДНО - И ДВУМЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ

И.Д. Крюкова^{1,2}, К.В. Белов¹, И.А. Ходов¹

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

²Ивановский государственный университет, г. Иваново

В современной фармацевтической индустрии синтез новых и модернизация имеющихся ноотропных лекарственных препаратов является одной из актуальных задач. Одним из перспективных объектов в данной области является 2-оксо-1-пирролидинацетамид (пирацетам). Пирацетам – препарат, широко применяющийся для улучшения обменных процессов мозга, повышения концентрации АТФ в мозговой ткани, стимуляции гликолитических процессов и др. Известно, что на проявление биологической активности препарата может влиять пространственная структура и конформационное состояние молекул исследуемого препарата.

На распределение конформеров биологически активных молекул может оказывать значительное влияние целый ряд факторов, в том числе и используемая среда (растворитель). Вероятно, что использование диоксида углерода в состоянии сверхкритического флюида, как растворителя, может привести к значительным изменениям конформационных распределений молекулы пирацетама, что в перспективе позволит обнаружить пути синтеза новых полиморфных форм данного ноотропного препарата. Ранее было показано, что метод на основе спектроскопии ЯМР является достаточно полезным для определения пространственной структуры и конформационного многообразия малых биологически активных молекул. Было показано, что используемый нами подход позволяет получать информацию о долевого распределении конформеров исследуемых молекул как на качественном [1], так и на количественном уровне [2]. Мы считаем, что применение метода, описанного в работе [3], основанного на двумерной спектроскопии ЯМР, будет полезным для решения вопроса долевого распределения конформеров молекулы пирацетама в диоксиде углерода при сверхкритических параметрах состояния.

В данной работе были проведены эксперименты по отнесению сигналов ЯМР соответствующим характеристическим группам. Были получены спектры ядерного эффекта Оверхаузера, анализ которых позволил выявить особенности пространственной структуры пираретама.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Khodov, I. A. et al. Determination of preferred conformations of mefenamic acid in DMSO by NMR spectroscopy and GIAO calculation // AIP Conf. Proc., 2019. 2063, 040007.
[2] Gamov, G. A. et al. Spatial structure, thermodynamics and kinetics of formation of hydrazones derived from pyridoxal 5'-phosphate and 2-furoic, thiophene-2-carboxylic hydrazides in solution // Journal of Molecular Liquids, 2019. 283, P. 825-833.
[3] Khodov, I. A. et al. Spatial structure of felodipine dissolved in DMSO by 1D NOE and 2D NOESY NMR spectroscopy // Journal of Molecular Structure, 2013. 1035, P. 358-362.

Работа выполнена на УНУ «Флюид-Спектр» при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 18-29-06008 и 18-03-00255) и гранта президента РФ (№ МК-1409.2019.3).

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ПО ИМПРЕГНАЦИИ ИБУПРОФЕНА В СТРУКТУРУ ОЧИЩЕННОГО КОСТНОГО МАТРИКСА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

*И.В. Кузнецова, В.В. Николаев, Н.С. Сандугей, И.И. Гильмутдинов, И.М. Гильмутдинов
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»*

Аннотация

Исследовались зависимости влияния изменения давления в системе и времени динамической обработки на импрегнацию ибупрофена в структуру очищенного костного матрикса. Эксперименты проводились в 2 стадии, очистка и последующая импрегнация. После процесса очистки проводился электронно-микроскопический анализ поверхность кости. Методами синхронного термического анализа исследованы образцы костного матрикса после процесса импрегнации.

Сверхкритические технологии активно используются в тканевой инженерии для создания материалов, заменяющих костную ткань, однако в основном эти работы посвящены обработке полимерных имплантатов. Сверхкритические среды представляют альтернативу существующим методам обработки костного матрикса. При применении сверхкритического CO_2 его критические параметры позволяют проводить обработку костного матрикса при низких температурных условиях. Цель работы – оценка влияния модификации костного матрикса и мягких тканей сверхкритическим CO_2 . Исследовалось влияние термодинамических параметров и условий проведения эксперимента по импрегнации целевых лекарственных средств в пористую структуру очищенного биологического костного матрикса. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 1 [1-2].

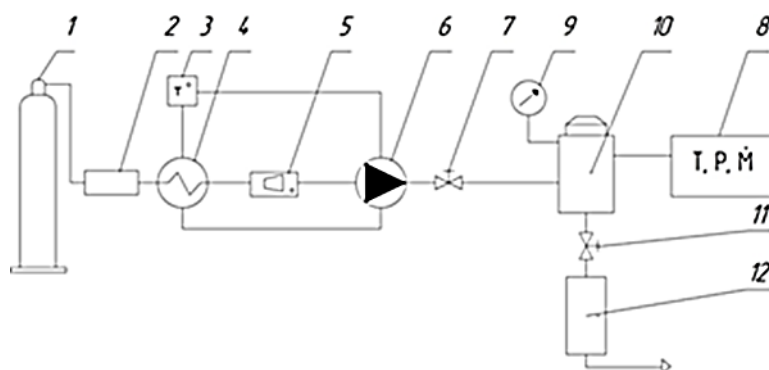
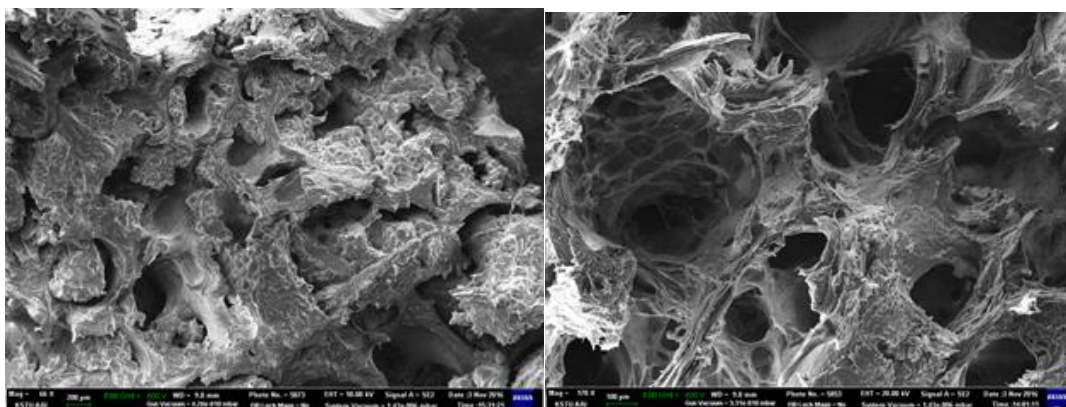


Рис 1. Схема экспериментальной установки: 1- баллон с CO_2 ; 2- фильтр осушитель; 7,11- вентиль; 3- термостат; 4-теплообменник для охлаждения; 5- расходомер; 6- насос высокого давления; 8- блок управления; 9- манометр высокого давления; 10- экстракционная ячейка; 12- сборник экстракта

Результаты и выводы

Первой стадией обработки костного матрикса в сверхкритическом диоксиде углерода являлась очистка при параметрах процесса: температура экстрактора равна $T=313\text{ K}$ и давление в системе $P= 30\text{ МПа}$, костный матрикс обрабатывался статическим методом в течение 60 мин, затем динамическим методом в течение 240 мин. Второй этап - импрегнации ибупрофена в костный матрикс. Исследовались зависимости влияния изменения давления в системе и времени динамической обработки. Время динамической обработки менялось в пределах 120-480 мин с шагом 120 минут, при параметрах процесса $T= 313\text{ K}$, $P= 30\text{ МПа}$. Экспериментальные зависимости влияния давления системы проводились при статической обработке в течении 60 мин, динамической обработки в течении 240 мин, температура в экстракторе устанавливалась равной 313 K, давление менялось в интервале 15-30 МПа с шагом 5 МПа. После

процесса очистки проводился электронно-микроскопический анализ поверхность кости на электронном микроскопе Carl Zeiss AURIGA CrossBeam (рис. 2).



а)

б)

Рис. 2 . Структура поперечного среза, электронно-микроскопический анализ(СЭМ) а) исходный образец б) после очистки в СК CO₂

Поверхность среза кости представляет собой, также как исходный образец губчатую структуру с макропорами. Поры очищены от органических составляющих. Видно, что поры пронизывают весь образец. Так же имеются тонкие сетчатые структуры, перекрывающие некоторые поры. Методами синхронного термического анализа (ТГ-ДТГ, ДТА) исследованы образцы костного матрикса. Образцы проанализированы на синхронном термоанализаторе STA 6000 в интервале 30 – 1000°C со скоростью 10 град/мин в воздушной среде (рис. 3 и рис. 4).

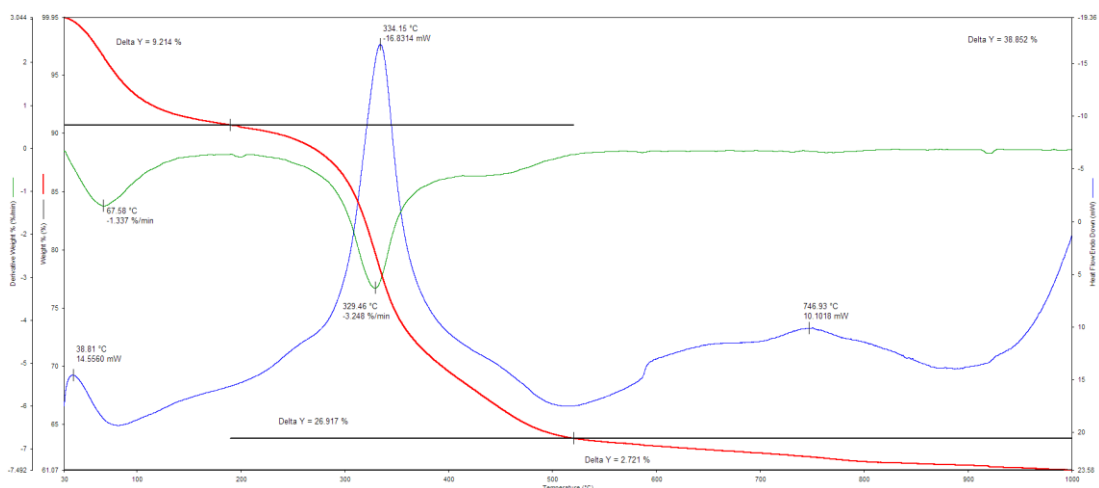


Рис. 3 – Термоаналитические кривые ТГ-ДТГ, ДТА образца КМ исходный

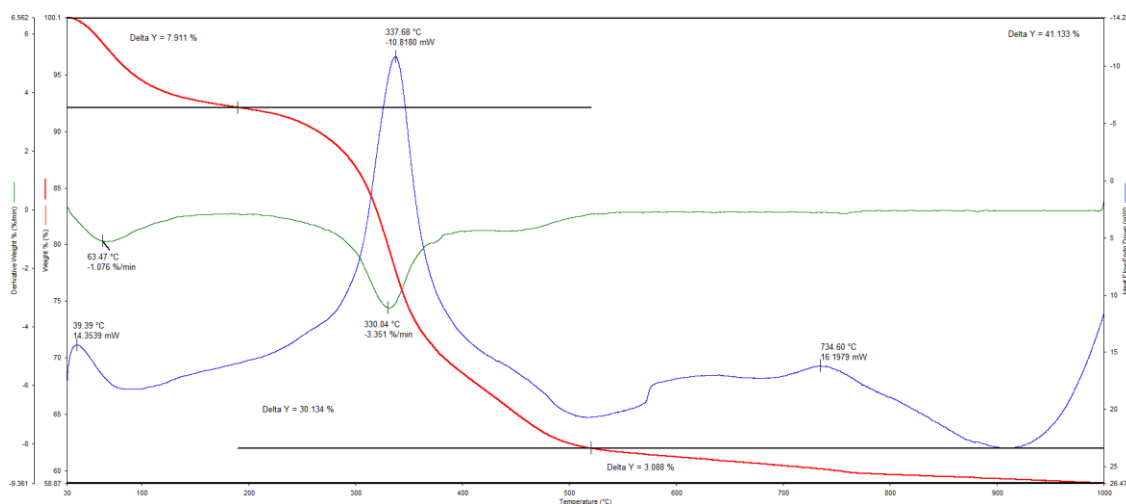


Рис. 4 – Термоаналитические кривые ТГ-ДТГ, ДТА образца КМ-и-1: $T = 313\text{K}$, $P = 30\text{ МПа}$, $\tau_{\text{стат}} = 60\text{ мин}$, $\tau_{\text{дин}} = 480\text{ мин}$

По термическому поведению образцы идентичны. В низкотемпературном интервале до $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ фиксируется потеря массы, соответствующая удалению легких компонентов, в том числе воды. Наибольшая потеря массы наблюдается в интервале $190\text{--}520\text{ }^{\circ}\text{C}$, для первого образца потеря массы в данном интервале составляет $30,13\%$ масс., для второго – $26,92\%$ масс. На ДТА-кривой этот процесс сопровождается экзотермическим эффектом с максимумами при 338 и $334\text{ }^{\circ}\text{C}$ для первого и второго образца, соответственно. Можно предположить, что происходит выгорание органической составляющей исследуемого образца. Это показывает наличие в структуре костного матрикса ибупрофена. С дальнейшим увеличением температуры до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ явных термических эффектов не наблюдается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuznetsova I .V. Study of the processes of cleaning biological and chemical substances from implants of biological origin using supercritical CO_2 / I .V. Kuznetsova, N. S. Sandugey, I. M. Gilmutdinov, I .I. Gilmutdinov, A. N.Sabirzyanov // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – С .1-7
2. Кузнецова И. В. Исследование процессов стерилизации костного матрикса использованием сверхкритического диоксида углерода / И. В. Кузнецова, Р. Ф. Аббарова, И. И. Гильмутдинов, И. М. Гильмутдинов и А. Н. Сабирзянов // Вестник технологического университета. - 2018 . №.12. - С. 75-77

Благодарность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект №18-79-00064

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ-ОДНОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ

М.С. Кузьмиков¹, А.А. Дышин², А.М. Колкер², М.Г. Киселев²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия

²Институт химии растворов Российской академии наук, г. Иваново, Россия

Разработка материалов с использованием одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) являются перспективным направлением в современной химии. Данные материалы находят широкое применение в различных областях науки и техники [1]. Подобные композиты, даже при незначительной концентрации нанотрубок, существенно изменяют физико-химические свойства исходных полимеров. В частности, отмечается улучшение механических и термических характеристик.

Одним из наиболее эффективных и перспективных методов импрегнации полимеров углеродными нанотрубками, с сохранением большого процента индивидуальных нанотрубок в полимерной матрице, является обработка полимеров суспензиями ОУНТ в среде сверхкритического диоксида углерода [2-4]. Важным аспектом этой проблемы является растворимость получаемых суспензий в сверхкритическом диоксиде углерода в широкой области параметров состояния.

Целью предлагаемой работы является модификация полиметилметакрилата (ПММА) с различной средней молекулярной массой (15000, 120000 350000, и 996000 г/моль), с помощью импрегнации ОУНТ из устойчивой во времени суспензии в среде сверхкритического диоксида углерода и изучение влияния введенного наполнителя на свойства полученного композитного материала. К преимуществам примененного метода необходимо отнести простоту и экологическую безопасность реализации СКФ-импрегнации в среде scCO_2 , а также эффективное решение проблемы стабилизации индивидуальных ОУНТ в полимерной матрице. Известно, что при взаимодействии scCO_2 с полиметилметакрилатом полимер набухает, образуя разветвленную сетку взаимосвязанных пор, что было использовано для оптимизации процедуры получения композита. Процедура и условия получения композита приведены в докладе.

Степень агрегации нанотрубок является определяющим фактором, поскольку уникальные свойства проявляются только у индивидуальных ОУНТ. Поэтому, получение

устойчивых суспензий с индивидуальными углеродными нанотрубками, и дальнейшая импрегнация ими полимерной матрицы является актуальной и важной задачей на сегодняшний день.

В качестве диспергирующего агента для приготовления суспензии был выбран 2-пирролидон. Из существующих способов разделения агрегатов ОУНТ, широкое распространение получила методика диспергирования ультразвуковой обработкой в присутствии стабилизирующих агентов с последующим центрифугированием [5-7].

Для определения свойств, структуры и состояния полиметилметакрилата до и после его обработки в среде сверхкритического диоксида углерода применялись колебательная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, микроскопия и термические методы анализа (термогравиметрия и дифференциально-сканирующая калориметрия).

Спектроскопия комбинационного рассеяния является одним из методов определения физико-химических свойств ОУНТ, позволяющий судить о структуре и составе углеродных нанотрубок. Послойное сканирование полученного композита с анализом тангенциальных мод характерных для ОУНТ позволяет сделать заключение о равномерном распределении нанотрубок по всему объему получившегося нанокompозита. По данным термических методов анализа температуры стеклования композита и начала его интенсивного термолиза были выше, чем для исходного полимера.

Обработка полиметилметакрилата суспензией одностенных углеродных нанотрубок в среде сверхкритического диоксида углерода позволяет получить композиционный материал с повышенной, по сравнению с исходным полимером, термостабильностью и механической прочностью. В ходе работы была получена и исследована устойчивая во времени суспензия углеродных нанотрубок в 2-пирролидоне, а также выявлено влияние ОУНТ и молекулярной массы исходного ПММА на термические характеристики полученных нанокompозитов.

Результаты исследований представлены в докладе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McNally T. Polymer-carbon nanotube composites. Preparation, properties and applications / T. McNally, P. Pötschke // USA. Philadelphia: Woodhead Publishing Limited, 2011. – 839 с.
2. Дышин А.А. Армирование полиметилметакрилата различных молекулярных масс диффузионным внедрением одностенных углеродных нанотрубок в среде сверхкритического диоксида углерода / А.А. Дышин, О.В. Елисеева, Г.В. Бондаренко, М.Г. Киселев // Журн. физ. химии – 2017. – Т. 91. – № 10. – С. 1740-1747.
3. Kazarian S.G. Polymer Processing with Supercritical Fluids / S.G. Kazarian // Polymer Science, Ser. C – 2000. – V. 42. – № 1. – P. 78-101.

4. Дышин А.А. Модификация полиметилметакрилата путем диффузионного внедрения одностенных углеродных нанотрубок в среде сверхкритического диоксида углерода / А.А. Дышин, О.В. Елисеева, Г.В. Бондаренко, М.Г. Киселев // Журн. общей химии – 2015. – Т. 85. – № 3. – С. 486-490.

5. Дышин А.А. Диспергирование однослойных углеродных нанотрубок в смесях спирт-холевая кислота / А.А. Дышин, О.В. Елисеева, Г.В. Бондаренко, А.М. Колкер, А.Г. Захаров, М.В. Федоров, М.Г. Киселев // Журн. физ. химии – 2013. – Т. 87. – № 12. – С. 2110-2115.

6. Дышин А.А. Растворение однослойных углеродных нанотрубок в смесях алканол-холевая кислота / А.А. Дышин, О.В. Елисеева, Г.В. Бондаренко, М.Г. Киселев // Журн. физ. химии – 2015. – Т. 89. – № 9. – С. 1415-1419.

7. Дышин А.А. Диспергирование однослойных углеродных нанотрубок в диметилацетамиде и смеси диметилацетамид-холевая кислота / А.А. Дышин, О.В. Елисеева, Г.В. Бондаренко, А.М. Колкер, М.Г. Киселев // Журн. физ. химии – 2016. – Т. 90. – № 12. – С. 1847-1852.

Работа выполнена на УНУ «Флюид-Спектр» (ИХР РАН) при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00037-а).

СОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ С НИКОТИНАМИДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

М.С. Кузьмиков¹, А.А. Дышин², Е.А. Вакслер^{3,4}, М.Г. Киселев²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия

²Институт химии растворов Российской академии наук, г. Иваново, Россия

³Харьковский Национальный Университет им. В.Н. Казарина, г. Харьков, Украина

⁴Лаборатория спектральных исследований (LASIR – UMR8516) Университета Лилль, Вильнёв-д-Аск, Франция

Модификация форм существующих лекарственных соединений с целью повышения их растворимости и биодоступности является актуальной задачей фармацевтической промышленности. Это связано с тем, что такая модификация позволяет минимизировать частоту приема лекарств и, в то же время, оптимизировать концентрацию активного фармацевтического компонента в плазме крови. Широко распространены такие способы повышения биодоступности плохо растворимых в воде лекарственных средств, как получение твердых дисперсий активных фармацевтических

ингредиентов, образование их солей или уменьшение размера частиц лекарственных соединений, в частности, посредством быстрого расширения сверхкритических растворов (RESS) или методов, основанных на сверхкритическом антирастворителе (SAS) и их модификаций. Одним из наиболее удачных методов увеличения растворимости лекарственных соединений является создание на их основе фармацевтических сокристаллов. Объединение сокристалльной и сверхкритической технологий дает синергический эффект увеличения биодоступности. Кроме этого, применение сверхкритических технологий для получения сокристаллов дает возможность существенного увеличения чистоты конечного продукта.

Фармацевтические сокристаллы являются твердыми при комнатной температуре и содержат две или более различные молекулы в кристаллической решетке, в большинстве случаев молекулу активного фармацевтического ингредиента и так называемых коформера, связанных между собой посредством специфических взаимодействий, чаще всего водородных связей с определенной стехиометрией.

Одним из методов получения сокристаллов в рамках сверхкритических флюидных технологий является метод быстрого расширения сверхкритического растворителя (RESS). Метод применяется, если активный фармацевтический ингредиент и коформер имеют сопоставимую растворимость в сверхкритическом растворителе. В представленной работе, в качестве активного фармацевтического ингредиента нами была выбрана мефенамовая кислота (нестероидный противовоспалительный препарат), коформера никотинамид (витамин В3).

В данной работе сокристалл мефенамовой кислоты с никотинамидом был получен в среде сверхкритического диоксида углерода (методом RESS и в режиме автоклава). Термическая и временная стабильность сокристалла была проанализирована и доказана с использованием методов рентгенофазового анализа, колебательной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа. Результаты исследований представлены в докладе.

Работа выполнена на УНУ «Флюид-Спектр» (ИХР РАН) при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-06008 мк)

ТЕРМИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ И РАЗЛОЖЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КАРБАМАЗЕПИНА В СРЕДЕ СК-CO₂ В УСЛОВИЯХ ИЗОХОРНОГО НАГРЕВА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ

М.В. Курская¹, Р.Д. Опарин¹, А. Идрисси², М.Г. Киселёв¹.

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

²*Лаборатория спектральных исследований (LASIR – UMR8516) Университета Лилль, Вильнёв-д-Аск, Франция*

В настоящей работе было проведено исследование термической конверсии и разложения кристаллического карбамазепина (КБЗ), находящегося в равновесии с его насыщенным раствором в среде сверхкритического диоксида углерода (скCO₂,) в условиях изохорного нагрева при постоянной плотности скCO₂ равной 1.3 её критического значения в температурном интервале 40 – 180°C.

Для изучения термической конверсии кристаллического КБЗ был использован комплексный подход, который включает в себя изучение конформационных равновесий молекул КБЗ, растворённого в скCO₂, а также исследование твёрдой фазы КБЗ, находящейся в контакте с его флюидным раствором. Данный подход может быть использован в качестве одного из перспективных способов контроля полиморфного превращения активного фармацевтического ингредиента.

Скрининг конформационного многообразия молекул КБЗ был выполнен с использованием подхода, основанного на анализе результатов ИК спектроскопии и квантово-химических расчётов. Анализ твёрдой фазы КБЗ был выполнен с использованием *in situ* КР и микро КР спектроскопии. Спектры комбинационного рассеяния твёрдой поверхности образца КБЗ, находящегося во взаимодействии с фазой скCO₂ были получены на КР спектрометре LabRAM HR Evolution в диапазоне волновых чисел 80–1800 см⁻¹.

1. Конформационный анализ ранее полученных ИК спектров КБЗ в интервале температур 40–110°C в условиях изохорного нагрева вдоль «изохоры 1.3» показал, что в исследуемой области температур происходит конформационный переход в фазе раствора. Появление этого перехода, по-видимому, может быть связано с полиморфным превращением твердой формы КБЗ, находящейся в равновесии с ее насыщенным

раствором в scCO_2 . Для подтверждения полиморфного перехода был проведён анализ твёрдой фазы КБЗ методом ИК диффузионного отражения двух образцов КБЗ: исходного, представляющего собой III полиморфную форму, и обработанного в scCO_2 при температуре 110°C . Анализ ИК-спектров диффузионного отражения двух образцов позволил установить, что образец, обработанный в scCO_2 , представляет собой смесь III и I полиморфных форм. Более того, проведённый анализ результатов *in situ* КР спектроскопии твёрдой формы КБЗ подтвердил наличие полиморфного перехода из формы III в форму I.

2. В температурном интервале $110\text{--}150^\circ\text{C}$ в фазе раствора происходит таутомеризация, что является первым признаком разложения КБЗ. Наряду с этим происходит изменение цвета порошка КБЗ с белого на желтый, что может быть связано с образованием иминостильбена, как продукта термического разложения КБЗ. Однако никаких отнесений к иминостильбену на ИК-спектрах обнаружено не было.

3. В температурном интервале $160\text{--}180^\circ\text{C}$ в фазе scCO_2 наблюдается возникновение критических явлений (опалесценция) с одновременным образованием молекул протонированной формы иминостильбена. Дальнейший нагрев выше 180°C приводит к исчезновению иминостильбена из фазы раствора. В то же время анализ результатов ИК-спектроскопии показал, что в растворе остаются только конформеры, соответствующие I полиморфу КБЗ. Анализ результатов микро-КР спектроскопии позволил установить, что извлечённый из камеры после эксперимента образец представлял собой сокристаллы иминостильбена и I полиморфной формы КБЗ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № RFMEFI61618X0097)

ИМПРЕГНАЦИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА КАРБАМАЗЕПИНОМ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

М.В. Курская¹, Р.Д. Опарин¹, Е.А. Вакслер^{2,3}, А. Идрисси², М.Г. Киселёв¹

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

²*Лаборатория спектральных исследований (LASIR – UMR8516) Университета Лилль, Вильнёв-д-Аск, Франция*

³*Харьковский Национальный Университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина*

В работе была проведена импрегнация двух образцов полиметилметакрилата, импрегнированного карбамазепином в среде сверхкритического диоксида углерода при двух температурах (75°C и 105°C) и постоянной плотности диоксида углерода (скСО₂) равной 1.3 её критического значения. Далее полученные образцы полиметилметакрилата были подвергнуты спектральному (спектроскопия комбинационного рассеяния) и рентгеноструктурному анализу.

Импрегнация полимеров лекарственными соединениями в фазе скСО₂ является перспективным направлением в фармацевтике при производстве лекарственных форм пролонгированного действия. Это напрямую связано с особенностями скСО₂, выступающего в качестве альтернативного растворителя: инертность, нетоксичность по отношению как к АФИ, так и к полимерной матрице, а также высокий коэффициент диффузии.

В рамках данной работы в качестве модельных соединений был выбран карбамазепин (КБЗ) и полиметилметакрилат (ПММА). Процесс импрегнации ПММА карбамазепином проводился в специально разработанном реакторе в скСО₂. Используемая в данной работе специально разработанная система разделения исходных компонентов – полимера и лекарственного соединения, не позволяет исходным веществам непосредственно контактировать друг с другом. При этом контакт ПММА с КБЗ осуществляется через фазу скСО₂, в которой происходит растворение КБЗ.

Далее полученные образцы были подвергнуты спектральному (КР спектроскопия) и рентгеноструктурному анализу. КР спектры импрегнированных образцов ПММА были измерены на КР спектрометре LabRAM HR Evolution в диапазоне волновых чисел 80–1800 см⁻¹ и сравнены со спектрами исходных форм КБЗ и ПММА.,

измеренными в том же спектральном диапазоне. Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния были измерены на Bruker D2 Phaser 2nd Gen спектрометре в диапазоне $5\text{--}40^\circ$ по 2θ .

На Рис. 1 представлены КР спектры форм ПММА импрегнированных КБЗ при температурах 75°C и 105°C , а также спектры исходных компонентов – ПММА и КБЗ. Кроме того на рисунке представлен спектр иминостильбена, как возможного продукта термического разложения карбамазепина при высоких температурах.

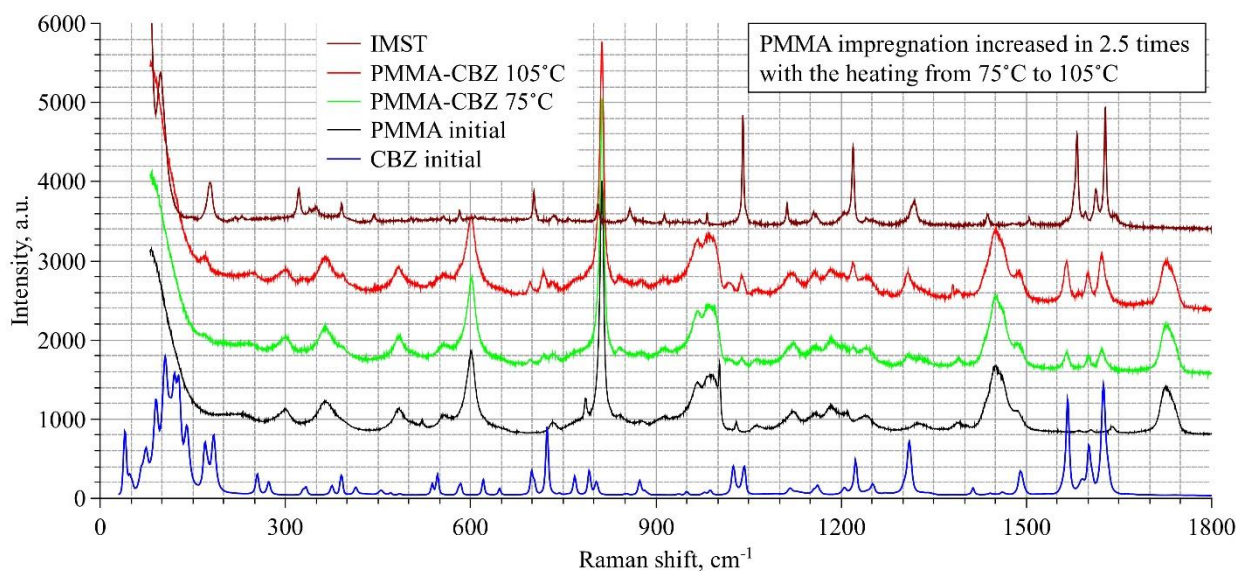


Рис. 1. КР спектры двух форм ПММА импрегнированных КБЗ при двух различных температурах (75°C и 105°C), а также спектры двух исходных компонентов и иминостильбена, как возможного продукта термического разложения карбамазепина.

Анализ спектральных изменений в диапазоне волновых чисел $1550\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ позволил установить, что степень импрегнации ПММА, полученного при 105°C возрастает в 2.5 раза по сравнению с образцом, полученным при 75°C . Кроме того согласно данным исследования остаточного набухания ПММА, обработанного в scCO_2 при температуре 105°C , в его полимерной матрице содержится CO_2 . Однако, при температуре 75°C остаточный CO_2 в матрице полимера отсутствует. Подобное поведение связано со стеклованием ПММА при его обработке при температуре 105°C .

Спектральные изменения в области волновых чисел $80\text{--}300\text{ cm}^{-1}$, относящейся к колебаниям кристаллической решётки КБЗ, показали, что в полимерной матрице ПММА, обработанного при двух рассмотренных температурах, КБЗ существует в аморфной фазе.

Также было установлено изменение цвета (см. Рис. 2) импрегнированных образцов ПММА, находящихся в верхнем держателе образца, что могло бы быть свидетельством термической деструкции КБЗ с образованием иминостильбена, как

основного продукта разложения. Однако согласно проведенному анализу КР спектров обоих импрегнированных образцов, разложение КБЗ не происходит, что подтверждается отсутствием характеристических спектральных вкладов иминостильбена, а также отсутствием изменения цвета КБЗ, находящегося в нижнем держателе образца. Согласно проведенным квантово-химическим расчетам, изменение цвета импрегнированных форм, вероятно, связано с возникновением взаимодействия между карбоксамидной группой молекулы КБЗ и карбонильным кислородом ПММА по донорно-акцепторному механизму, приводящему к переносу протона в молекуле КБЗ.



Рис. 2. Образцы ПММА, импрегнированные карбамазепином при двух температурах (75°C слева и 105°C справа) находящиеся в верхней части системы разделения исходных компонентов, а также КБЗ, находящийся в нижнем держателе системы разделения.

Существование КБЗ в аморфной форме в импрегнированных образцах ПММА было подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа. На Рис. 3 представлено сравнение тестовых кривых интенсивностей рентгеновского рассеяния пустой ячейки и образца ПММА импрегнированного при температуре 105°C и содержащего, согласно результатам КР спектроскопии, большее количество КБЗ. Сравнение полученных кривых интенсивностей показало, что на кривой, относящейся к импрегнированному образцу ПММА, в диапазонах 2θ 10–22° и 25–37° имеются два широких сигнала, характеризующие аморфную фазу, при этом никаких вкладов, характеризующих кристаллическую структуру обнаружено не было.

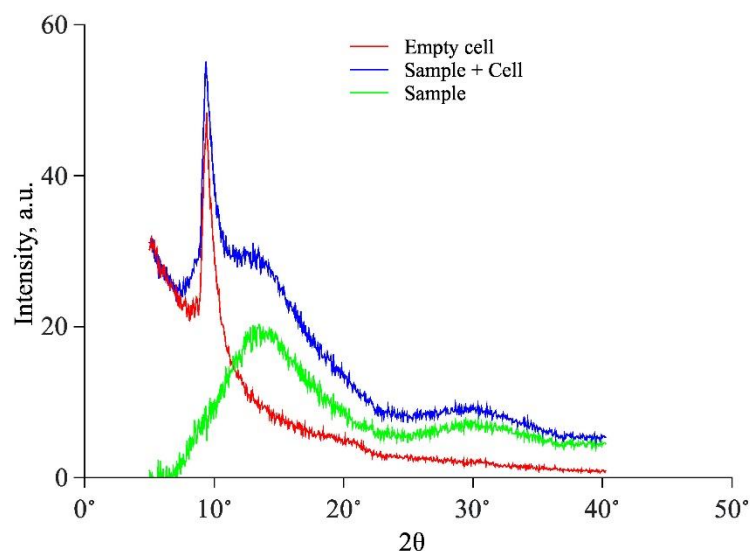


Рис. 3. Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния пустой ячейки (Cell), ячейки с образцом ПММА, импрегнированного при температуре 105°C (Sample+Cell), и их разностный спектр (Sample).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (гранты № 18-03-00255 и № 18-29-06008). Импрегнация ПММА выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования Института химии растворов (<http://www.ckr-rf.ru/usu/503933>) с использованием уникальной научной установки «Флюид-Спектр».

STUDY OF THE PROCESS OF SUPERCRITICAL TRANSESTERIFICATION OF OIL IN A FLOW TUBULAR REACTOR

F.M. Gumerov¹, S.V. Mazanov¹, J.M. Kouagou¹, Yu.A. Shapovalov², M.K. Nauryzbaev², G.D. Tkacheva²

¹FSBEI "Kazan National Research Technological University"

²ASE "Center of Physical-Chemical Method of Research and Analysis" RSE (al-Farabi Kazakh National University).

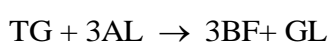
Introduction. One of the alternative ways to reduce greenhouse gas emissions into the atmosphere, as well as to solve the predicted problem of oil shortages in the near future, may be the creation of a biodiesel (BD) fuel production. It is most promising to obtain BD in supercritical (SC) media above the critical point of methanol or ethanol. The transesterification

of oils in the conditions of SC-media can significantly reduce the stages of production of the BD, the time of the process, and also improve the technology, significantly reducing capital, production and labor costs.

The aim of the research was to study the kinetic model of the functioning of an isothermal reactor of ideal displacement during the implementation of the process of converting oil to BD fuel; to determine the effective reaction rate constants of transesterification depending on various conditions of the reaction and determination of activation energy.

Results and discussion. When describing the processes occurring in a flow-through tube reactor, a kinetic model of an isothermal ideal displacement reactor was used. The transesterification reaction of triglycerides with supercritical alcohol was carried out in the absence of catalysts. The efficiency of the transesterification reaction depends on the content of carbon atoms in the alcohol. The larger the molecular weight of the alcohol, the more time is required for its implementation. The addition of carbon atoms in alcohol leads to a change in its polarity, creates additional steric hindrances, and leads to a change in the nature of the formation of hydrogen bonds. The alcohol molecule in the transesterification reaction acts as an acid catalyst. At high pressure, the alcohol attacks the carbonyl atom of the triglyceride and transfers a positive charge. Then, the resulting intermediate compound dissociates to form fatty acid alkyl molecules, ester and diglyceride. This sequence is repeated twice more, with the formation of the glycerol molecule as the final product. Studies have shown that the transesterification reaction with a stoichiometric molar ratio of the starting materials of oil and alcohol does not provide a high yield of the target product - the sum of fatty acid esters. In this regard, as a rule, the transesterification reaction is carried out in excess of alcohol.

The mathematical model for describing the chemical kinetics of transesterification in a stream was selected based on the operational characteristics of the tubular reactor and the kinetic scheme of the chemical reaction of transesterification. The assessment of the Reynolds criterion for the conditions of the experiment was equal to $Re \approx 15000$. The value of the Peclet criterion when the fluid moves in a pipe of circular cross section can be estimated by the well-known ratio: $Pe = 0.76Re^{0.125}$. This value of the Peclet criterion allows us to conclude that the structure of the flows in the reactor was close to the ideal displacement model (IDM). The kinetic scheme of the transesterification reaction was built under the assumption that the reaction is irreversible and one-stage:



where TG – rapeseed oil, AL – ethanol, BF – biodiesel, GL – glycerine.

In this case, the kinetics of the chemical process in the reactor can be described by the equation:

$$\frac{dC_{TG}}{d\tau} = -kC_{TG}C_{AL}, \quad (1)$$

where C_{TG}, C_{AL} – volume molar concentrations [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$], subscripts indicate components according to the reaction scheme. Since the amount of ethanol is always taken in excess, it was assumed that a change in its concentration could be neglected, i.e. the reaction was considered as a pseudo first order reaction. Then, if we denote the initial molar ratio of ethanol to oil $\frac{C_{AL}^0}{C_{TG}^0} = n$, we can obtain the following solution of equation (1)

$$\ln\left(\frac{C_{TG}^0}{C_{TG}}\right) = knC_{TG}^0\tau, \quad (2)$$

where k – chemical reaction rate constant.

The effective rate constant of the transesterification reaction was determined for various temperatures from equation (2) and the linear regression equation. Based on the experimentally obtained values of the effective rate constants and Arrhenius equations (3), the activation energy and the preexponential factor were determined

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (3)$$

where E_a – activation energy; R – universal gas constant; A – preexponential factor.

Obtained by experimental data, the values of the activation energy and the preexponential factor A (s^{-1}) of the supercritical transesterification reaction of the oil are:

$$E_a = 37.785 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; A = 1260.37 \text{ s}^{-1}.$$

According to published data, the apparent activation energy of the transesterification reaction to the supercritical state is $56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, while in the subcritical region it is $11.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (below $240 \text{ }^\circ\text{C}$). It is assumed that the system must overcome the energy barrier, beyond which an increase in the reaction rate constant occurs. Moreover, the reaction rate constant increases 85 times when the temperature increased from $239 \text{ }^\circ\text{C}$ to $350 \text{ }^\circ\text{C}$. It is believed that a decrease in the hydrogen bond and a change in the physical properties of ethanol are the main cause of the change in the preexponential factor.

Conclusions. When describing the processes occurring in the flow-through tube reactor, a kinetic model of the isothermal ideal displacement reactor was used. The reaction order implemented in the flow reactor was taken equal to one. The first order of the reaction was confirmed by experimental data on the conversion of oil to fatty acid esters of the reaction duration at various temperatures and molar ratios of the starting reagents. Using the Arrhenius equation, we calculated the effective rate constants of the transesterification reaction at various temperatures. Using the obtained experimental data, the activation energy and the preexponential factor of the transesterification reaction of the oil were determined.

Acknowledgments. *The study was funded by the Committee of science MES RK through the program “Green” technologies based on supercritical media” (IRN #BR05236420).*

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

М.Е. Маркова^{1,2}, А.В. Гавриленко², А.А. Степачёва², А.И. Сидоров², М.Г. Сульман²

¹*Тверской государственный университет*

²*Тверской государственный технический университет*

Аннотация: В данной работе проведено исследование структуры и каталитических свойств биметаллических катализаторов, синтезированных методом гидротермального осаждения в среде субкритической воды. Синтез катализаторов проводили при температуре 200 °С и общем давлении 7,5 МПа с использованием сверхсшитого полистирола (СПС) в качестве носителя. Каталитическая активность синтезированных систем изучалась в жидкофазном синтезе Фишера-Тропша. Катализаторы показали высокую активность в гидрировании СО, обеспечивая более 20% конверсии за один цикл.

В последние годы повышается интерес к применению сверх- и субкритических жидкостей для синтеза нанесенных наночастиц. Формирование металлических частиц в сверх- и субкритических жидкостях классифицируется как физико-химическое осаждение [1]. Первый процесс представляет собой быструю декомпрессию

антирастворителя. Второй тип сверхкритического осаждения включает взаимодействие между предшественником металла и растворителем, используемым в процессе гидролиза или восстановления [2]. Этот метод интересен с точки зрения получения высокодисперсных наночастиц с уникальными физико-химическими свойствами. Он может конкурировать с классической пропиткой влажностью с точки зрения эффективности, скорости и безопасности.

Использование воды в суб- или сверхкритическом состоянии в синтезе катализаторов (так называемый гидротермальный синтез) позволяет получать ультратонкие пленки оксидов металлов или наночастицы металлов из неорганических солей [3]. Предшественник металла подвергается гидролизу, в результате которого образуется гидроксид металла, который затем превращается в оксид металла или металлические частицы [4].

В данной работе синтез катализатора осуществляли путем гидротермального осаждения гидроксидов металлов на полимерную матрицу СПС в среде субкритической воды с последующим переводом гидроксида в оксидную фазу [5-7]. Полученные катализаторы обозначались как 1% - Ru-10% - Co-HPS, 1% - Ru-10% - Ni-HPS, 1%-Ru-10%-Fe-HPS. Тестирование катализаторов проводилось в процессе жидкофазного синтеза Фишера-Тропша с использованием н-додекана в качестве растворителя при следующих условиях: температура – 200 °С, общее давление – 2,0 МПа, объемное соотношение CO:H₂ - 1:2,5.

Результаты физико-химического анализа синтезированных катализаторов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты физико-химического анализа катализаторов

Катализатор	Объем пор, см ³ /г	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Площадь поверхности, м ² /г		Площадь поверхности металлической фазы, м ² /г
			Микропор	Макропор	
СПС	0.98	1370	900	450	-
Обработанный СПС	0.98	1200	550	620	-
1%Ru-10%Co-HPS	0.97	1155	550	600	1080
1%Ru-10%Ni-HPS	0.97	1150	540	605	1120
1%Ru-10%Fe-HPS	0.97	1160	535	620	1110

Было обнаружено, что осаждение металлосодержащей фазы на полимерный носитель гидротермальным методом приводит к образованию металлосодержащих

частиц, равномерно распределенных по внешней и внутренней поверхности полимера. Использование гидротермального метода синтеза катализаторов приводит к изменению пористости исходного полимера и переходу его структуры с микропористой в мезопористую с бимодальным распределением пор по размерам (2-6 нм и 20-50 нм). Однако такая "реструктуризация" не приводит к значительному уменьшению удельной площади поверхности. Следует отметить, что ни природа металла, ни введение рутения существенно не влияют на площадь поверхности катализаторов. Помимо предотвращения закупоривания пор и уменьшения площади поверхности, метод гидротермального осаждения приводит к удалению загрязняющих веществ с поверхности носителя. С помощью метода РФЭС было показано, что типичные поверхностные загрязнители (Cl, S, Si и др.) полностью удаляются с поверхности полимера. Исследование синтезированных катализаторов методом РФЭС показало, что металлы на поверхности катализатора представлены в основном оксидами и гидроксидами.

Тестирование катализаторов в жидкофазном процессе синтеза Фишера-Тропша показало, что добавление 1% рутения к наиболее часто используемым металлам (Co, Ni, Fe) увеличивает конверсию CO минимум в 2 раза для всех исследованных образцов. Кроме того, в этих случаях скорость образования метана значительно снижается. Самая высокая конверсия CO (25,5 %) и самая низкая скорость образования метана ($9,3 \cdot 10^{-3}$ ммоль \cdot л $^{-1}\cdot$ ч $^{-1}$) наблюдались в присутствии катализатора 1%-Ru-10%-Fe-HPS.

Анализ продуктов реакции (Рисунок 1) показал, что присутствие рутения в катализаторах приводит к сдвигу селективности в сторону образования углеводородов C₇ и C₁₁, значительно снижая образование газообразных углеводородов (в частности метана). Примечательно, что образование углеводородов C₇ и C₁₁ начинается в первые часы реакции и достигает максимума при 6 часах синтеза. Было показано, что все синтезированные Ru-содержащие биметаллические катализаторы сохраняют как активность, так и селективность в течение минимум 80 часов в потоке.

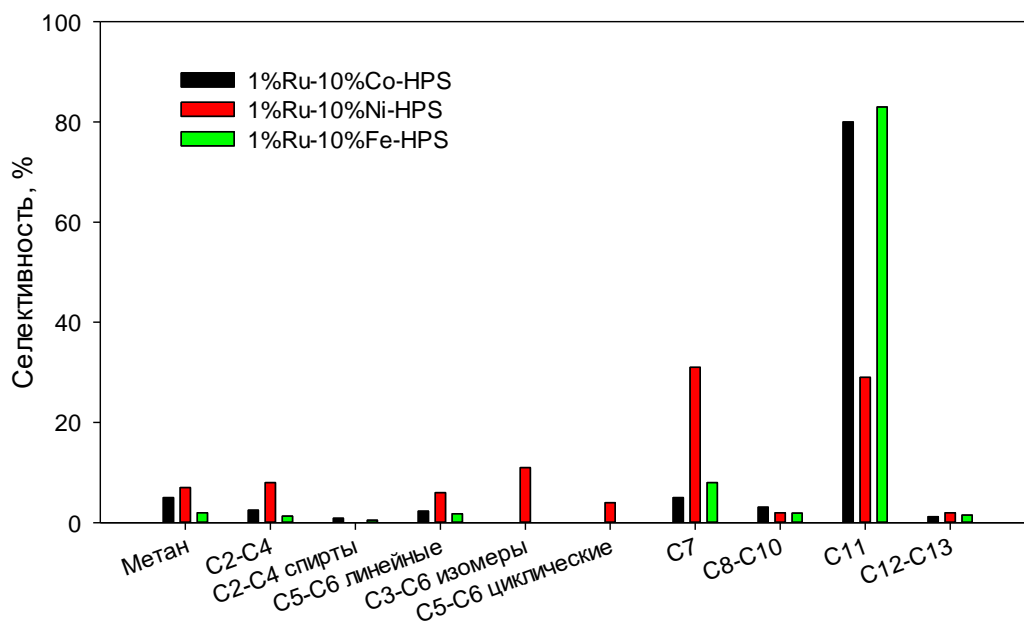


Рисунок 1 – Состав продуктов синтеза Фишера-Тропша после 6 часов эксперимента

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Türk M. Particle Formation with Supercritical Fluids / Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2014.
2. Cansell F., Aymonier C. Design of functional nanostructured materials using supercritical fluids / Journal of Supercritical Fluids, 2009. – Vol. 47. – P. 508–516.
3. Lester E. Reaction engineering: the supercritical water hydrothermal synthesis of nanoparticles // E. Lester, P. Blood, J. Denyer, D. Giddings, B. Azzopardi, M. Poliakoff / Journal of Supercritical Fluids, 2006. – Vol. 37. –P. 209-214.
4. Byrappa K., Yoshimura M. Handbook of Hydrothermal Technology / Noyes Publications Park Ridge, New Jersey, 2001. Pp. 1-39.
5. Stepacheva A.A. Ni catalyst synthesized by hydrothermal deposition on the polymeric matrix in the supercritical deoxygenation of fatty acids // A.A. Stepacheva, M.E. Markova, A.V. Bykov, A.I. Sidorov, M.G. Sulman, V.G. Matveeva, E.M. Sulman / Reac. Kinet. Mech. Cat., 2018. – Vol. 125. – P. 213-226.
6. Stepacheva A.A. Fatty Acid Deoxygenation in Supercritical Hexane over Catalysts Synthesized Hydrothermally for Biodiesel Production // A.A. Stepacheva, A.I. Sidorov, V.G. Matveeva, M.G. Sulman, E.M. Sulman / Chem. Eng. Technol., 2019. – Vol. 42 (4). – P. 780-787.
7. Markova M.E. Study of the Structure of Cobalt-Containing Catalysts Synthesized under Subcritical Conditions // M.E. Markova, A.V. Gavrilenko, A.A. Stepacheva, V.P. Molchanov, V.G. Matveeva, M.G. Sulman, E.M. Sulman / Kinet. Catal., 2019. – Vol. 60 (5). – P. 618-626.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-08-00433) и программы УМНИК (номер договора 0059483).

КОНВЕРСИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ В ПРИСУТСТВИИ МАГНИТООТДЕЛЯЕМЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*О.В. Манаенков, О.В. Кислица, Е.А. Раткевич, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман
Тверской государственной технической университет*

Аннотация: В данной работе предложены новые катализаторы на основе сверхсшитого полистирола (СПС) с магнитными свойствами для одностадийного процесса превращения целлюлозы в этиленгликоль (ЭГ) и пропиленгликоль (ПГ). Исследованы магнитные свойства носителей Fe_3O_4 /СПС MN270 и соответствующих катализаторов. Использование этого катализатора в процессе гидрогенолиза микрокристаллической целлюлозы в субкритической воде позволяет получить селективность ПГ и ЭГ 20,0 и 22,6% соответственно при 100% конверсии целлюлозы.

Гликоли являются важным сырьем и широко используются в различных отраслях современной промышленности. Этиленгликоль (ЭГ) и пропиленгликоль (ПГ) применяются в производстве лекарственных средств, топлива, поверхностно-активных веществ, антифриза, смазочных материалов и растворителей [1]. Пропиленгликоль также используется для синтеза молочной кислоты, которая используется в производстве биоразлагаемых полилактонов [2].

Очевидно, что спрос на эти полиолы чрезвычайно высок. Кроме того, современное производство ЭГ и ПГ основано на использовании невозобновляемого нефтяного сырья. Поэтому разработка новых эффективных методов получения этих полиолов из возобновляемого сырья представляет большой интерес. ЭГ и ПГ могут быть получены путем гидрогенолиза целлюлозы в субкритической воде в присутствии гетерогенных катализаторов [3].

Одним из перспективных направлений является использование магнитоотделяемых катализаторов. Магнитоотделяемые Ru-содержащие катализаторы находят применение в олефиновом обмене, азид-алкиновом циклоаддицировании, окислении, гидролизе, гидрировании и других реакциях [4]. Магнитоотделяемые катализаторы показали хорошие результаты в процессах конверсии целлюлозы [5].

В данном исследовании была разработана новая каталитическая система с магнитными свойствами, основанная на мезопористой матрице сверхсшитого

полистирола (СПС). Жесткие сверхсшитые полимеры имеют развитую внутреннюю поверхность, а также способность набухать в любой жидкой среде [6]. Для гидрогенолиза целлюлозы в гликоли в субкритической воде предложен новый Ru-Fe₃O₄-содержащий катализатор на основе частиц СПС MN270, обладающий магнитными свойствами.

Магнитоотделяемые рутенийсодержащие катализаторы на основе СПС были синтезированы, согласно методике представленной в [7]. Сначала проводился синтез магнитоотделяемого носителя Fe₃O₄/СПС MN270 полиольным методом. Затем на носитель методом пропитки по влагоемкости был нанесен рутений. Синтезированные магнитоизвлекаемые носители и катализаторы характеризовались различными физико-химическими методами.

Тестирование катализаторов проводилось в стальном реакторе высокого давления объемом 50 см³ (Parr Instruments, США), оснащенный контроллером PARR 4843 и четырехлопастной мешалкой. В эксперименте целлюлозу, катализатор и 30 мл дистиллированной воды помещали в реактор. Реактор трижды продували водородом при давлении 60 атм и нагревали до требуемой температуры при постоянном перемешивании (≈ 100 об/мин). При достижении рабочей температуры скорость перемешивания увеличивали до 600 об/мин. Это время считалось начальной точкой эксперимента. После каждого испытания катализатор отделяли с помощью неодимового магнита. Жидкую фазу анализировали на жидкостном хроматографе UltiMate 3000 (Dionex, США), оснащенный рефрактометрическим детектором (Рисунок 1). Конверсию целлюлозы рассчитывали по формуле $X = [(m_{c0} - m_c) / m_{c0}] \times 100\%$, где m_c – масса остатка целлюлозы после реакции, а m_{c0} – начальная масса целлюлозы. Селективность рассчитывали по формуле $S = [m_{pr} / (m_{c0} - m_c)] \times 100\%$, где m_{pr} – масса соответствующего продукта.



Рисунок 1 – Пример хроматограммы жидкой фазы

Тестирование катализатора проводилось в условиях, указанных в наших предыдущих исследованиях [7]: 255 °С, парциальное давление водорода 60 бар, 50 мин,

0.3 г микрокристаллической целлюлозы (фракция с размером частиц 0.045-0.063 мкм), 0.07 г 3% катализатора Ru-Fe₃O₄/СПС MN270, 30 мл H₂O, 0.195 моль Са(ОН)₂ на 1 моль целлюлозы. В указанных экспериментальных условиях максимальная селективность для ПГ и ЭГ составляет 20.0 % и 22.6% соответственно при конверсии целлюлозы 100%.

Данные, представленные в таблице 1, показывают, что селективность 3% катализатора Ru-Fe₃O₄/СПС MN270 была примерно равна селективности 5% катализатора Ru-Fe₃O₄-SiO₂, который ранее показал хорошие результаты при гидрогенолизе целлюлозы до гликолей [7]. Однако из-за более низкого процентного содержания рутения в катализаторе, его удельная активность была выше примерно на 35% для ЭГ и на 20% для ПГ.

Таблица 1. Каталитическая активность для ЭГ и ПГ

Катализатор	Селективность, %		Относительная активность, рассчитанная как г образовавшегося ЭГ или ПГ на г рутения в час, ч ⁻¹	
	ЭГ	ПГ	ЭГ	ПГ
3%-Ru-Fe ₃ O ₄ /СПС MN270	22.6	20.0	39.12	34.62
5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	19.1	20.9	25.29	27.72

Таблица 2. Результаты исследования стабильности работы 3%-Ru-Fe₃O₄/СПС MN270

Номер рецикла	Селективность, %		Относительная активность, рассчитанная как г образовавшегося ЭГ или ПГ на г рутения в час, ч ⁻¹	
	ЭГ	ПГ	ЭГ	ПГ
1	22.6	20.0	39.12	34.62
2	22.3	19.7	38.60	34.10
3	22.5	19.6	38.95	33.93

Изучение стабильности работы катализатора (Таблица 2) показало, что селективность по ЭГ и ПГ при 100% конверсии (\approx 22.6 и 20.0 % соответственно), а активность катализатора не изменяется, свидетельствует о том, что катализатор стабилен в гидротермальных условиях процесса гидрогенолиза.

Использование магнитоотделяемых катализаторов имеет множество преимуществ, таких как эффективное извлечение из реакционного объема, что особенно важно при конверсии биомассы. По предварительным оценкам, применение магнитоотделяемых катализаторов позволяет снизить себестоимость продукции на 5-10 % при условии, что они стабильны в гидротермальных условиях не менее 5 циклов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yue H., Zhao Y., Ma X., Gong J. Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications / Crit. Rev.: Chem. S. Rev., 2012. – Vol. 41. – P. 4218-4244.

2. Sugiyama S. Liquid-phase oxidation of propylene glycol using heavy-metal-free Pd/C under pressurized oxygen // S. Sugiyama, H. Tanaka, T. Bando, K. Nakagawa, K.-I. Sotowa, Y. Katou, T. Mori, T. Yasukawa, W. Ninomiya / Catal. Today., 2013. – Vol. 203. – P. 116–121.
3. Luo C., Wang S., Liu H. Cellulose conversion into polyols catalyzed by reversibly formed acids and supported ruthenium clusters in hot water // Angew. Chem. Int. Ed., 2007. – Vol. 46. – P. 7636-7639.
4. Wang D., Astruc D. Magnetically recoverable ruthenium catalysts in organic synthesis / Molecules, 2014. – Vol. 19(4). – P. 4635–4653.
5. Podolean I. Cellulose Capitalization to Bio-chemicals in the Presence of Magnetic Nanoparticle Catalysts // I. Podolean, A. Negoii, N. Candu, M. Tudorache, V.I. Parvulescu, S.M. Coman // Top. Catal., 2014. – Vol. 57(17-20). – P. 1463-1469.
6. Tsvetkova I.B. Pd(II) Nanoparticles in Porous Polystyrene: Factors Influencing the Nanoparticle Size and Catalytic Properties // I.B. Tsvetkova, V.G. Matveeva, V.Y. Doluda, A.V. Bykov, A.I. Sidorov, S.V. Schennikov, M.G. Sulman, P.M. Valetsky, B.D. Stein, C.-H. Chen / J. Mater. Chem., 2012. – Vol. 22. – P. 6441-6448.
7. Manaenkov O. Ru-containing Magnetically Recoverable Catalysts: A Sustainable Pathway from Cellulose to Ethylene and Propylene Glycols // O. Manaenkov, J. Mann, O. Kislitza, Y. Losovyj, B. Stein, D. Morgan, M Pink., O. Lependina, Z. Shifrina, V. Matveeva, E. Sulman, L. Bronstein / ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016. – Vol. 8. – P. 21285-21293.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 19-08-00414, 20-08-00079, 18-08-00404, 18-29-06004) и РНФ (грант 19-19-00490).

СПЕКТРОСКОПИЯ ЭПР НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO₂

А.В. Петрунин, О.И. Громов, Н.В. Минаев, Е.Н. Голубева

¹Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

*²Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и Фотоника» РАН,
Троицк, Россия*

В данной работе представлена разработанная нами конструкция реактора высокого давления, который позволяет регистрировать спектры ЭПР в жидкостях и сверхкритических флюидах при давлениях и примеры его использования для раствора TEMPONE в скCO₂ и систем скCO₂-TEMPONE-поли-D,L-лактид/поликарбонат.

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в рамках методики спинового зонда или спиновой метки позволяет определять ряд важных физико-химических характеристик материала, таких как растворимость или степень набухания полимеров в различных средах, средние и локальные концентрации низкомолекулярных допантов, характеристики вращательной и трансляционной диффузии и др. Однако спектроскопия ЭПР высокого давления предъявляет жёсткие требования к конструкции и материалу ампулы, а также подготовке образца, и, поэтому, нечасто используется в исследовании полимерных систем в сверхкритических флюидах.

В данной работе представлена разработанная нами конструкция реактора высокого давления, который позволяет регистрировать спектры ЭПР в жидкостях и сверхкритических флюидах при давлениях до 10 МПа. Реактор состоит из ампулы из полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) и корпуса из нержавеющей стали. Для проведения кинетических измерений реактор может быть соединён с дополнительной ёмкостью высокого давления. С использованием реактора были зарегистрированы спектры ЭПР стабильного нитроксильного радикала TEMPONE (4-оксо-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил) в scCO_2 , а также в тройных системах scCO_2 -TEMPONE-поли-D,L-лактид/поликарбонат.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-06059).

ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ИЗОПРОПАНОЛЕ МЕТОДОМ МАСС- СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

И.И. Пиковской, И.С. Шаврина, Д.С. Косяков, А.Д. Ивахнов

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,

г. Архангельск

В настоящее время ведутся активные поиски оптимального метода конверсии технических лигнинов в ценные продукты. В этом плане применение сверхкритических растворителей является одним из наиболее актуальных и перспективных методов. Анализ образующихся продуктов требует применение современных физико-химических методов анализа и обработки данных для быстрой оценки протекающих процессов и

характеристики образующихся при этом продуктов. В этом плане масс-спектрометрия высокого разрешения имеет огромный потенциал. В данной работе в качестве объекта исследования использовался сульфатный лигнин Архангельского целлюлозно-бумажного комбината, который подвергался обработке в среде сверхкритического изопропанола с добавками катализаторов, для последующего масс-спектрометрического анализа.

Проведение эксперимента по деполимеризации сульфатного лигнина

Обработку лигнина сверхкритическим 2-пропанолом проводили с использованием лабораторной реакционной системы TI-LabSys-100 Control производства TOP Industrie (Франция), представляющей собой нагреваемый автоклав объемом 100 мл, выполненный из коррозионностойкого сплава Инконель-718, с магнитной мешалкой, контролем температуры и давления, блоком управления. Максимальные допустимые температура и давление составляли 700°C и 800 атм соответственно. Точную навеску лигнина массой 1 г помещали в автоклав, добавляли необходимый объем 2-пропанола квалификации х.ч. (Компонент-Реактив, Россия) для получения заданного жидкостного модуля и после герметизации поднимали температуру (~15 град·мин⁻¹) до достижения необходимого значения (350 °C). После выдерживания в течение заданного времени (3 часа) при постоянном перемешивании реакционную систему охлаждали, сдували образовавшиеся газообразные продукты, а содержимое автоклава количественно переносили на пористый стеклянный фильтр (ПОР 160). Твердый остаток отделяли, промывали 2-пропанолом до получения бесцветных промывных вод. В качестве катализаторов для повышения выхода низкомолекулярных продуктов использовали гидросиламин (0,2 г) и диэтиламин (0,2 мл) на 25 мл раствора лигнина в изопропанол.

Масс-спектрометрический анализ

Масс-спектры высокого разрешения продуктов деполимеризации лигнина получали с использованием масс-спектрометра Q Exactive Plus (Thermo Scientific, США) при разрешении 70 000 с фотохимической ионизацией при атмосферном давлении. Ввод раствора продуктов деполимеризации лигнина (5 мкл) концентрацией 50 мг/л в смеси диоксан–вода (9:1) осуществляли в поток растворителя с последующим вычитанием фонового сигнала растворителя. Погрешность определения масс ионов не превышала 3 ppm. На основе точных масс определяли элементные составы (брутто-формулы) продуктов деполимеризации лигнина.

Характеристика образующихся продуктов

По результатам масс-спектрометрического анализа установлено, что компонентный состав продуктов деполимеризации сульфатного лигнина (СЛ) отличается исключительной сложностью — всего в масс-спектрах детектируется порядка 2000 пиков депротонированных молекул $[M-H]^-$ ароматических соединений с относительной интенсивностью более 0.1% (Рисунок 1).

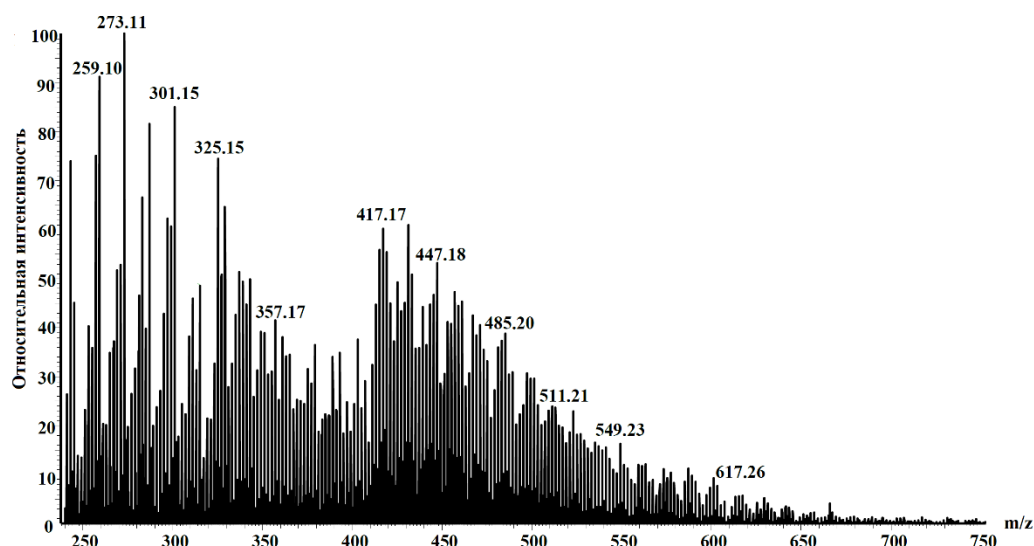


Рисунок 1. Пример масс-спектра продуктов деполимеризации сульфатного лигнина в сверхкритическом изопропаноле

Полученные масс-спектры показывает преобладание мономерных и димерных соединений (m/z 150–380), а также присутствие небольшого количества тримеров (m/z 400–650), что хорошо согласуется с данными эксклюзионной хроматографии (Таблица 1).

Таблица 1. Характеристика продуктов деполимеризации

Образец	Эксклюзионная хроматография			Масс-спектрометрия	
	Mn	Mw	D	Диапазон масс	Количество пиков
Исходный СЛ	2900	3500	1.2	250-1300	2700
Продукты деполимеризации					
в изопропаноле	380	510	1.3	250-600	1900
С добавкой гидроксиламина	360	470	1.3	250-600	1800
С добавкой диэтиламина	360	530	1.5	250-600	1900

Для иллюстрации преобразования исходного сульфатного лигнина в продукты деполимеризации и влияния на этот процесс катализаторов полученные масс-спектры были представлены в виде модифицированных диаграмм Кендрика (рисунок 2) –

зависимости степени ненасыщенности (RDB) от дефекта масс каждого иона в масс-спектре (KMD). На диаграмме 2А представлена визуализация исходного сульфатного лигнина, охватывающая широкий диапазон RDB от димеров до гексамеров лигнина. В результате процессов деполимеризации происходит расширение области дефектов масс в диапазоне RDB 8.5 – 16.5 за счет увеличения числа димеров-тримеров лигнина (2.В-D).

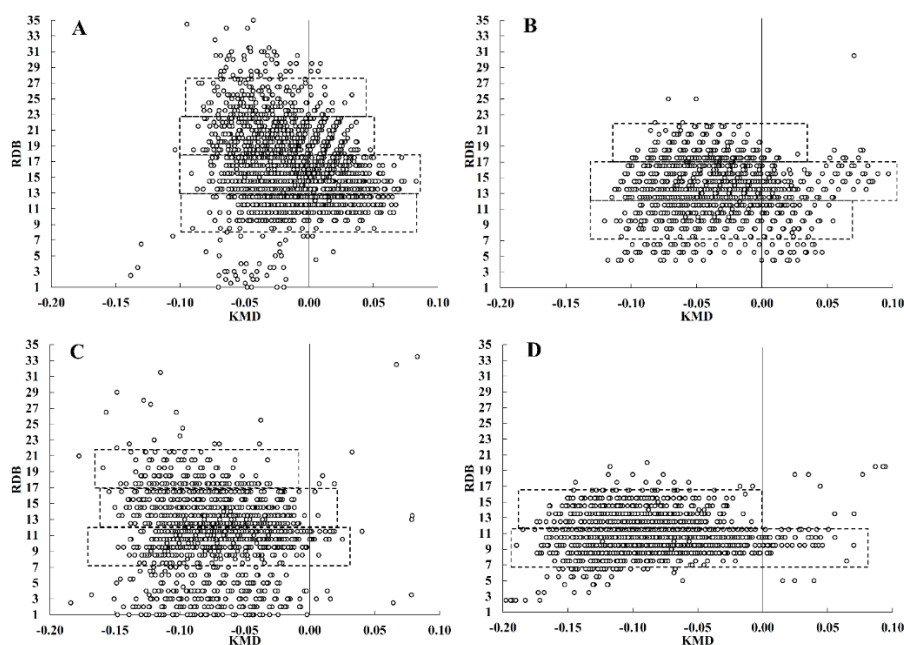


Рисунок 2. Визуализация масс-спектрометрических данных с использованием шкалы дефектов масс Кендрика (А – исходный СЛ; В – продукты деполимеризации СЛ в изопропанол, С – с добавкой диэтиламина, D – с добавкой гидроксиамина)

Добавки к изопропанолу катализаторов гидроксиамина и диэтиламина смещает основную зону на диаграммах в область высоких отрицательных дефектов масс (2С-D), что позволяет сказать как о процессах снижения содержания О в образующихся структурах, так и присоединении к ним Н. Сдвиг в более высокие дефекты масс наглядно можно пронаблюдать на масштабированных фрагментах масс-спектров (Рисунок 3). При этом на спектрах продуктов деполимеризации с использованием гидроксиламина можно обнаружить ионы содержащие в своем элементе составе азот, что может указывать на возможность протекания реакции взаимодействия катализатора с лигнином.

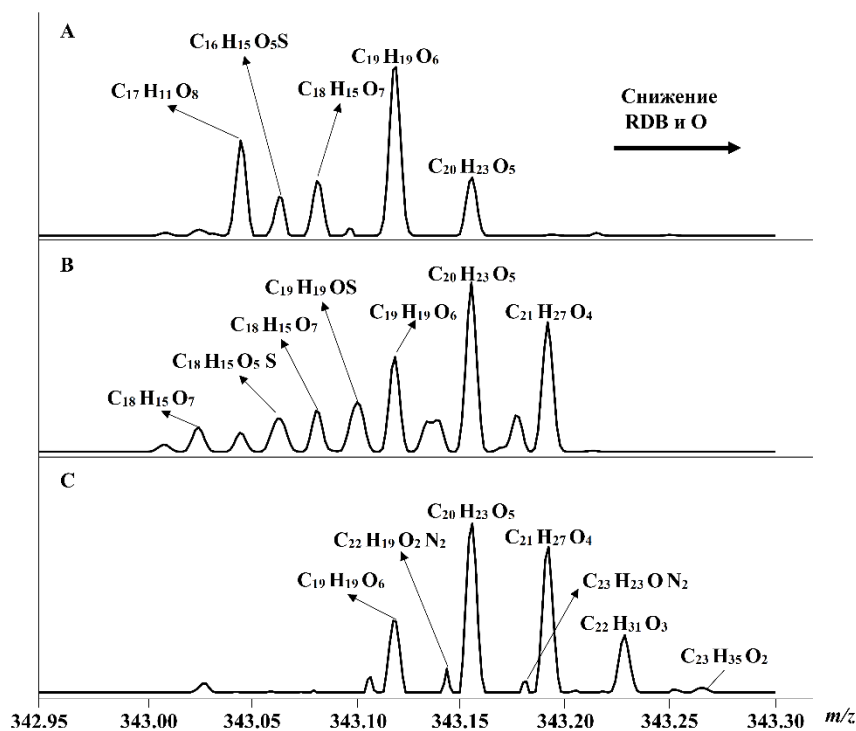


Рисунок 3. Фрагменты масс-спектров для трех образцов лигнина. (А- исходный СЛ; В – продукты деполимеризации СЛ в изопропанол, С – продукты деполимеризации СЛ в изопропанол с добавкой катализатора – гидроксилamina).

Таким образом дальнейшее изучение состава образующихся олигомерных соединений методом масс-спектрометрии высокого разрешения позволит ускорить поиск эффективных катализаторов деполимеризации лигнина, способствующих расщеплению связей между фенилпропановыми структурными единицами и предотвращающих побочные процессы конденсации фенолов в сверхкритических средах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-33-90043 «Аспиранты»

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИ(4-МЕТИЛ-2-ПЕНТИНА) В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО МЕМБРАННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ CO₂ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

В.Г. Полевая¹, А.М. Воробей², О.О. Паренаго, В.С. Хотимский¹

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук*

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук*

Работа посвящена исследованию возможности использования сверхкритических флюидов как среды для модификации поли(4-метил-2-пентина) – перспективного материала для создания газоразделительных мембран с повышенной селективностью выделения CO₂. Показана принципиальная возможность введения четвертичных аммониевых солей в структуру полимера в среде сверхкритических флюидов (СК-CO₂ и трифторметана) в различных условиях. Изучена взаимосвязь химического строения полученных полимеров и количественного содержания функциональных групп в полимерной матрице с условиями реакции и физико-химическими характеристиками, в том числе параметрами селективного газопереноса полученных мембранных материалов.

Выделение диоксида углерода из природных энергоносителей и продуктов их сгорания является одной из фундаментальных экологических и энергетических проблем мирового уровня. Это связано с необходимостью снижения выбросов CO₂ в атмосферу, вызванных растущим энергопотреблением, а также необходимостью очистки углеводородного топлива (например, природного и попутного газа) с целью увеличения его калорийности и предотвращения коррозии трубопроводов [1].

Альтернативу традиционным методам выделения CO₂, таким как криогенная дистилляция, физическая и химическая сорбция с помощью жидких и твердых сорбентов, может составлять мембранное газоразделение, не требующее больших энергетических затрат и использования токсичных и дорогостоящих реагентов.

Перспективным мембранным материалом для выделения углекислого газа может являться стеклообразный 1,2-дизамещенный полиацетилен, поли(4-метил-2-пентин) [ПМП], обладающий высоким уровнем газо- и паропроницаемости и хорошими

механическими свойствами [2]. В то же время, недостаточная CO_2 -селективность ограничивает практическое использование данного полимера в реальных процессах мембранного выделения CO_2 .

В качестве возможного способа повышения CO_2 -селективности полимера может рассматриваться введение различных функциональных групп, например, четвертичных аммониевых солей, наиболее значимой особенностью которых является высокое по сравнению с другими газами селективное растворение диоксида углерода в соединениях такой структуры. Таким образом, введение четвертичных аммониевых солей в полимерную матрицу, как правило, приводит к увеличению селективности выделения CO_2 из различных газовых смесей. В качестве функциональных групп мы использовали бромид N-бутилимидазола, поскольку имидазольные четвертичные аммониевые соли с алкильной боковой цепью подобной длины обладают особенно высокой селективной растворимостью в них CO_2 .

Введение четвертичной аммониевой соли в полимерную матрицу осуществлялось по двухстадийной методике. Сначала была проведена реакция бромирования ПМП, а затем осуществлена кватернизация бутилимидазола полученным бромсодержащим полимером.

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 фтороформ. 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. Схема реакции представлена на рисунке 1.

Ранее мы исследовали возможность осуществления реакции кватернизации бутилимидазола бромсодержащим ПМП с использованием различных флюидов в качестве реакционной среды. Однако, как показали наши совместные предварительные исследования [3], такая модификация имеет ограничения: при содержании более 15 мол. % кватернизованных звеньев полимер теряет растворимость в органических растворителях и существенно ухудшает механические характеристики, что делает невозможным изготовление на его основе полимерных мембран.

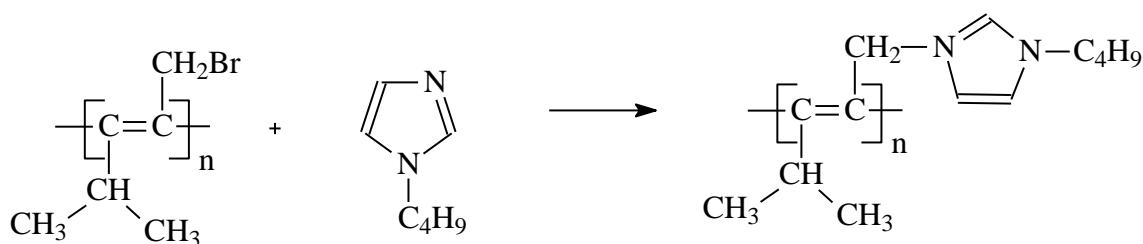


Рисунок 1 – Схема кватернизации N-бутилимидазола бромсодержащим ПМП.

Поэтому модификация осуществлялась путем обработки поверхности полимерных пленок на основе бромсодержащего ПМП бутилимидазолом в реакционной среде сверхкритических флюидов. Это позволяет формировать слой модифицированного полимера регулируемой толщины на поверхности исходного механически прочного полимера, избегая вышеупомянутых проблем, связанных со сложностью изготовления мембран. Таким образом, процесс селективного газопереноса осуществляется лишь в тонком поверхностном слое, а регулирование количественного содержания функциональных групп в поверхностном слое позволит достичь оптимальных параметров газоразделения.

Реакцию кватернизации проводили в среде СК- CO_2 и трифторметана при различной температуре (40-80°C) и давлении 350 бар. Установлено, что при температуре 80°C, реакция протекает с наибольшим выходом.

Полученные полимеры обладают высоким уровнем проницаемости, хорошими пленкообразующими свойствами и высокой термической стабильностью. Показано, что рассчитанная селективность разделения таких пар газов, как CO_2/N_2 и CO_2/CH_4 в 3 раза выше, чем у исходного ПМП.

Таким образом, сочетание свойств полученных полимеров делает данный метод перспективным методом получения мембранных материалов для селективного выделения CO_2 из различных промышленных газовых смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Bains P., Psarras P., Wilcox J. // Progress in Energy and Combustion Science. 2017. 63. P. 146.
- [2] Shiotsuki M., Sanda F., Masuda T. // Polym. Chem. 2011. V. 2. P. 1044.
- [3] Полевая В.Г., Воробей А.М., Покровский О.И., Шандрюк Г.А., Паренаго О.О., Лунин В.В., Хотимский В.С. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. Т. 12. №2. 2017. С. 49 [J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. №. 8. P. 1276].

Работа выполнена за счет средств Государственного задания ИИХС РАН.

СКФ ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ГРИБА ЧАГИ

Л.Ю. Сабирова, В.Ф. Хайрутдинов, Л.Ю. Яруллин, Ф.М. Гумеров

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Разработана технология экстракции гриба чаги с использованием СКФ экстракционного метода с диоксидом углерода в качестве растворителя. Установлено, что содержание целевой терапевтической компоненты (фенольные соединения) гриба Чаги в экстракте, получаемом в рамках СКФ технологии, до 100 раз превосходит минимально допустимое содержание в ныне производимом коммерческом продукте «Бифунгин».

Водные извлечения гриба чаги широко применяются в косметике и медицине, в том числе для профилактики и лечения онкологических заболеваний различной этиологии. Водные извлечения чаги представляют собой коллоидную систему, дисперсной фазой которой, а так же и основным компонентом, обеспечивающим их терапевтическую эффективность, является хромогенный комплекс или меланин чаги.

Водные извлечения чаги получают с использованием различных методов экстракции: мацерацией, ремацерацией, реперколяцией. Однако все эти процессы длительны и энергоёмки.

В настоящее время перспективным способом извлечения тотал-экстракта является современный метод СКФЭ (сверхкритическая флюидная экстракция), в котором используется растворитель в сверхкритическом флюидном состоянии. Получаемые с помощью предлагаемой технологии экстракты полностью натуральны, что подтверждается их химическим анализом. Интересно и то, что параметрами технологического процесса обеспечивается уникальная микробиологическая чистота получаемой продукции, удовлетворяющая самым строгим современным требованиям по применению растительных экстрактов в пищевой, парфюмерно-косметической и фармацевтической областях промышленности. В данной работе установлено, что содержание целевой терапевтической компоненты гриба Чаги в экстракте, получаемом

в рамках СКФ технологии, до 100 раз превосходит минимально допустимое содержание в ныне производимом коммерческом продукте «Бифунгин».

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10029).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ДИПРОТА-РАЙХАРДТА ДЛЯ СИСТЕМЫ ДИОКСИД УГЛЕРОДА - СПИРТ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРЕ И ДАВЛЕНИИ

К.С. Садкова, Т.Э. Скребец, А.Д. Ивахнов, А.В. Ладесов

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,

г. Архангельск, Россия

Методом спектрофотометрии определена энергия Димпрота-Райхардта для системы диоксид углерода – этанол в широком диапазоне соотношений компонентов, давлениях от 100 до 300 атм при температуре 22 и 40°C.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается тенденция перехода от классических к более безопасным растворителям. Такими «зелеными» растворителями могут служить сверхкритические флюиды (СКФ). СКФ применяются в качестве растворителей как в чистом виде, так и в составе многокомпонентных растворителей. Преимущество растворителей на основе СКФ в том, что их свойства могут быть легко изменены путем варьирования давления и температуры, а следовательно плотности среды. Однако способность СКФ растворять те или иные вещества зависит от их растворяющей способности, которая определяется полярностью (поляризуемостью) и способностью к донорно-акцепторным взаимодействиям с растворяемыми веществами. Эти параметры могут быть определены с использованием сольватохромных индикаторов (красителей) на основе данных о положении их полос поглощения в спектре. Энергию Димпрота-Райхардта E_T^N устанавливают для электронного перехода 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенил-1-пиридино)-фенолята (бетаина Райхардта); [1].

Сверхкритический диоксид углерода, обладая рядом несомненных преимуществ (низкие критические параметры, нетоксичность, дешевизна и т.д.), является однако слабым неполярным растворителем, что во многих случаях приводит к необходимости регулировки его растворяющей способности добавлением соразтворителей.

Впервые значение энергии Димрота-Райхардта сверхкритического диоксида углерода равно $E_T^N=0,116$ было определено в работе [2] (параметры эксперимента: температура 42 °С и давление 70 атм). Оно оказалось выше ожидаемого для неполярного CO₂, обладающего низкой поляризуемостью.

Целью данной работы является определение энергии Димрота-Райхардта в широком диапазоне соотношений диоксида углерода и этанола, давления от 100 до 300 атм при температуре 22°С и 40°С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения параметра E_T использовали 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенил-1-пиридино)-фенолят (бетаин Райхардта, 90%, Sigma-Aldrich, Германия) и бензофенон (97%, Sigma-Aldrich, Германия). Диоксид углерода CO₂ (пищевой) произведен «БС Технологии». Этанол (“х.ч.”, Экрос, Россия) для удаления следов воды выдерживали в течение нескольких суток над молекулярным ситом. В работе была использована экспериментальная установка на основе сверхкритического экстрактора MV-10ASFE (Waters, USA). Диапазон рабочих параметров: максимальная температура 80°С, максимальное давление 350 атм. Спектры записывали на спектрофотометре Specord S300 UV VIS (Shimadzu Corp, Япония) с проточной оптической ячейкой (длина оптического пути 10 см), снабженной термостатирующей рубашкой (точность поддержания температуры 2 градуса). Стекла изготовлены из искусственного сапфира. Для записи УФ-спектров использовали растворы индикаторов такой концентрации, чтобы величина оптической плотности находилась в диапазоне 0,4 -1,0 единицы.

Для расчета энергии Димрота-Райхардта (ккал/моль) обычно используют уравнение:

$$E_T(30) = hcN_A v_{max} = 28591/\lambda_{max}$$

где h – постоянная Планка, c – скорость света, N_A – число Авогадро, v_{max} и λ_{max} – волновое число (м⁻¹) и длина волны (нм) в максимуме поглощения красителя, соответственно. Поскольку диоксид углерода протонирует бетаин Райхардта благодаря образованию метилкарбоновой кислоты [3,4], в эксперименте был использован бензофенон, как соединение с меньшей основностью. Было получено уравнение для перехода от максимума поглощения бензофенона к максимуму поглощения бетаина

Райхардта ($\lambda_{\max}=10,2\lambda_{\text{ВРн}}-2024,9$, коэффициент парной корреляции 0,98), путем сравнение полученных значений для бензофенона в некоторых органических растворителях с максимумами поглощения красителя бетаина Райхардта в тех же растворителях (по данным [5]). Подобный подход, предложенный в работах [4,5], позволяет оценить энергию Димрота-Райхардта в случаях, когда краситель Райхардта неприменим.

Нормализованное значение E_T^N в диоксиде углерода рассчитывали, сравнивая полученные значения со справочными данными для воды и триметилсилана (TMS) [6]:

$$E_T^N = \frac{E_T(30)_{CO_2} - E_T(30)_{TMS}}{E_T(30)_{H_2O} - E_T(30)_{TMS}} = \frac{E_T(30)_{CO_2} - 30,7}{32,4}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Значения энергии Димрота-Райхардта для чистого диоксида углерода превышает таковую для большинства органических растворителей [5] и соответствует уровню метанола и формамида. Добавление к диоксиду углерода этанола приводит к изменению энергии Димрота-Райхардта системы, при этом зависимости от состава бинарной смеси носят выраженный нелинейный характер (рис. 1,2). При мольной доле этанола 7-8% значение энергии Димрота-Райхардта увеличивается, а затем постепенно снижается при увеличении мольной доли соразтворителя, достигая значений, меньших, чем у диоксида углерода. Изменение давления при одной и той же температуре практически не влияет на величину E_T^N в обоих случаях.

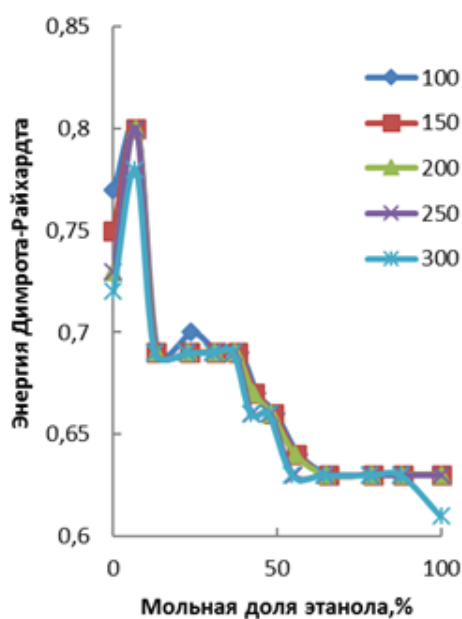


Рис. 1. Зависимость энергии Димрота-Райхардта от мольной доли этанола при 22°C

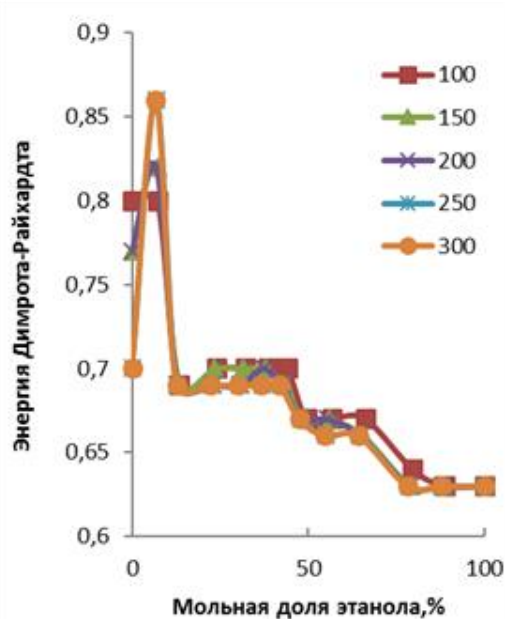


Рис. 2. Зависимость энергии Димрота-Райхардта от мольной доли этанола при 40°C

Таким образом, судя по величине энергии Димрота-Райхардта для системы диоксид углерода – этанол варьирование давления и температуры практически не имеет значения. Для регулирования свойств бинарных растворителей на основе диоксида углерода следует применять соразтворители, которые обладают отличными от диоксида углерода донорно-акцепторными и полярными свойствами, и способны существенно повлиять на свойства системы в целом. Для исследованной системы некоторое увеличение E_T^N достигается при мольной доле этанола 7-8%, при большем количестве спирта в системе полярные свойства ее ухудшаются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Duereh A. //J.of Supercritical Fluids. 2018. V. 141. P. 182-197
2. Haytt J.A.// J.Org.Chem. 1984. V.49. P.5097-5101
3. West K., Wheeler C., MacCarney J., Griffith K., Bush D., Liotta C., Eckert C. //J.Phys.Chem. A. 2001. V.105. P.3947-3948
4. Wyatt V., Bush D., Lu J., Hallett J., Liotta C., Eckert C. //J. of Supercritical Fluids. 2005. V.36. P.16-22
- 5.Tada E.B., Novaki L.P., El Seoud O.A. //J.Phys.Org.Chem. 2000.V.13. P.679-687
6. Marcus Y.The Properties of Solvents. England: Willey, 1999. 235 p.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-06002-мк-2019 с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (САФУ)

СКФ ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ИЗ УСТЬЯ НЕФТЯНЫХ СКВАЖИН

И.З. Салихов, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Разработана технология по очистке скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений с использованием пропан/бутановой смеси в сверхкритическом флюидном состоянии. Установлены оптимальные термодинамические параметры осуществления процесса очистки.

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

К настоящему времени разработаны и применяются различные методы борьбы с АСПО: механические методы; тепловые методы; физические методы; использование различных защитных покрытий. Не смотря на большое количество разработанных методов борьбы с АСПО отложениями, все они на данный момент являются дорогостоящими, малоэффективными и экологически не безопасными.

Авторами данной работы предлагается технология, направленная на решение данной проблемы с использованием сверхкритических флюидных технологий (СКФ). Таким образом, растворение АСПО отложений СК пропан-бутановой смесью показало свою эффективность, а в совокупности с конкурентными преимуществами использования данной смеси для очистки оборудования от АСПО, может явиться основой создания энерго-ресурсосберегающих технологий для нефтедобывающих производств.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10029).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ И ИХ НОСИТЕЛЕЙ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ВОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Н.С. Сандугей, И.И. Гильмутдинов, И.М. Гильмутдинов, А.Н. Сабирзянов
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Казанский национальный исследовательский технологический
университет», г. Казань.

Аннотация. Данная работа направлена на разработку технологии синтеза алюмохромовых катализаторов дегидрирования мономеров алканового ряда и их прекурсоров методом нанесения активных центров хрома. Алюмооксидный наноструктурированный носитель катализатора нового поколения и его прекурсор предлагается синтезировать в среде суб- и сверхкритической воды из массивных образцов металлического алюминия. Уникальные свойства суб- и сверхкритической воды открывают новые возможности для проведения химических реакций в данной среде. В ходе научно-исследовательской работы будут выявлены оптимальные режимные параметры синтеза алюмохромовых катализаторов дегидрирования мономеров алканового ряда и их прекурсоров в среде сверхкритической воды, и даны рекомендации к их производству.

На сегодняшний день имеется большое количество технологий и способов получения каталитических систем. Модернизация катализаторов за счет оптимизации технологий является актуальной задачей для химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей отраслей промышленности. Востребованность на каталитические системы с улучшенными свойствами растет быстрыми темпами. Производство катализаторов является очень сложным процессом ввиду энергоемкости процесса и предъявляемым высоким требованиям производства, требующих больших научно-исследовательских работ. В практике улучшение химико-физических свойств катализаторов и уменьшение энергоемкости процесса получения каталитических систем достигается за счет уменьшения количества стадий процесса и использовании в качестве активных центров катализаторов дорогостоящих металлов. Данные подходы не всегда позволяют получить ожидаемые результаты. В этом случае технологии создания

каталитических систем с использованием сверхкритических флюидов обладают значительными преимуществами перед традиционными методами создания каталитических систем [1]:

Данная же работа представляет собой комплексное исследование процессов суб- и сверхкритического водного окисления (СКВО) металлического алюминия, а также создании наноструктурированных алюмооксидных катализаторов дегидрирования мономеров алканового ряда и их прекурсоров методом нанесения активных центров хрома в среде суб- и сверхкритической воды. Высокая диффузионность и низкая кинематической вязкости суб- и сверхкритических флюидов обеспечивают высокие тепло- и массообменные характеристики процесса окисления в этой среде. Это способствует отличительной кинетике и механизму протекания реакции, чем при атмосферных условиях. Также в окрестностях критической точки имеет место широкомасштабной флуктуации плотности, что способствует высокой восприимчивости системы к внешним воздействиям. Поэтому в окрестностях критической точки необходимо рассматривать не межмолекулярное взаимодействие, а взаимодействие кластеров состоящих из групп молекул. Одним из основных характеристик каталитических систем является удельная площадь поверхности носителя катализатора. Площадь носителя формируется в процессе зародышеобразования и последующем ростом частицы носителя. Так же проект направлен на исследование кинетики процесса зародышеобразования и роста частиц продуктов окисления металлического алюминия суб- и сверхкритической водой.

Исследования проводились на экспериментальной установке, представляющей собой реактор объемом 1000 мл, выполненный из устойчивого к коррозии материала Hostelloy-276 (1), а также включает в себя: охлаждающий змеевик (2); магнитную мешалку (3); клапаны (4); теплообменник для охлаждения (5); регулятор обратного давления (6); насос (7); нагревательную рубашку (8). Максимальная температура $T_{\max}=420^{\circ}\text{C}$, максимальное давление $P_{\max}=40$ МПа [2].

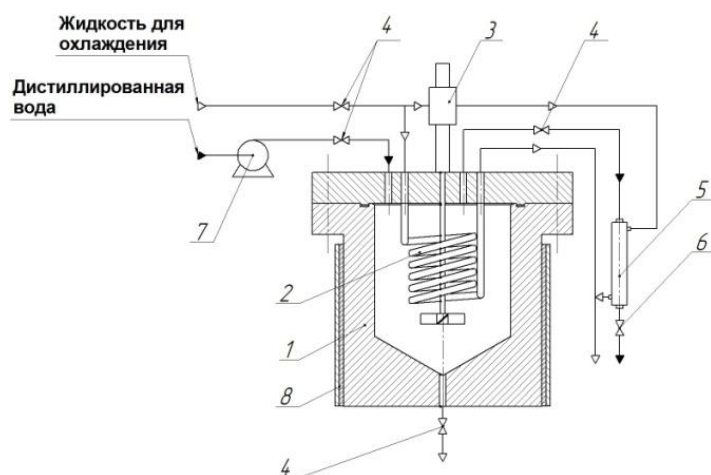


Рисунок 1 – Экспериментальная установка

Исходный металлический алюминий предлагается закупать у крупного производителя алюминия РУСАЛ, который предлагает алюминий высокой чистоты 99,996%. Прекурсор алюмохромового катализатора получается путем окисления брускового алюминия при суб- и сверхкритических параметрах и преимущественно содержит фазу бемита ($\gamma\text{-AlOOH}$). Среда окисления представляется собой водный раствор кислородных соединений хрома (CrO_3). Далее полученный прекурсор алюмохромового катализатора прокаливается в муфельной печи, после чего бемит переходит в кубический оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Исследование каталитической активности катализаторов, в реакции синтеза изоамиленов из изопентана, проводилось на лабораторной микрокаталитической установке. Максимальная активность и селективность составила 20,2% и 60% соответственно. Характеристики полученных катализаторов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики катализатора

№	Наименование образца	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Общий объем пор по ВЖН, см ³ /г	Средний диаметр пор по ВЖН, нм	Средний размер частиц, мкм
1	Алюмохромовый катализатор, полученный методом СКВО при измененном Ph среды (прокаленный)	31,625	0,136	3,885	35,34
2	Алюмохромовый катализатор, полученный методом СКВО (прокаленный)	21,840	0,103	3,685	219,23

3	Алюмооксидный носитель катализатора, полученный методом СКВО (прекурсор)	3,637	0,024	3,873	35,40
4	Алюмооксидный носитель катализатора, полученный СКВО (прокаленный)	24,209	0,050	3,864	73,25

Изображение полученного прекурсора алюмохромового катализатора представлены на рисунке 2.

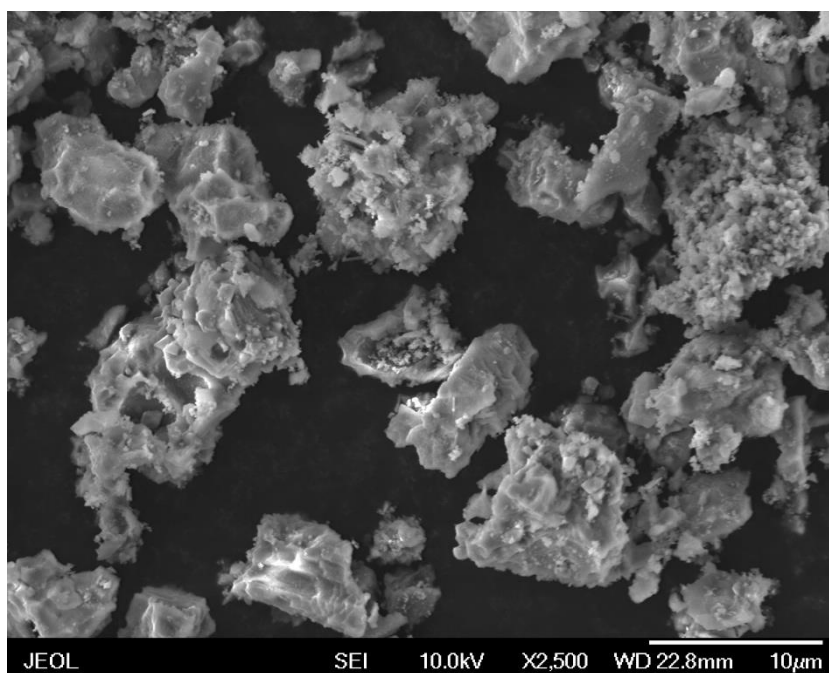


Рисунок 2 – СЭМ изображение алюмохромового прекурсора катализатора, полученного методом сверхкритического водного окисления

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. – 288 с;
2. Каримов Т.М. Экспериментальное исследование процесса окисления алюминия методом гидротермального синтеза / Гильмутдинов И.И., Сандугей Н.С., Гильмутдинов И.М., Кузнецова И.В., Сабирзянов А.Н. // Вестник технологического университета Т.22., № 9., С.75-77.

ОБЕССМОЛИВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

А.С. Собашникова, А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец, М.В. Богданов

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
г.Архангельск.*

С помощью системы сверхкритический CO_2 – диоксан произведено обессмоливание лиственной древесины, описан процесс. Выделенные смоляные вещества охарактеризованы методами ГХ и ГХ-МС.

Древесина хвойных и лиственных пород всегда содержит то или иное количество смолы. Смолами в целлюлозно-бумажном производстве принято считать смоляные и жирные кислоты, эфиры этих кислот, жиры, фитостерины, воск и тому подобные вещества, растворимые в нейтральных органических растворителях [1]. При переработке древесины на целлюлозу, смола является нежелательным компонентом, так как она при варке замедляет проникновение в щепу варочного раствора, снижает растворимость лигнина и замедляет варочный процесс. В связи с этим появляется необходимость в удалении смолы из древесины.

Методы выделения и количественного определения смолы основываются на извлечении ее из древесины путем экстрагирования опилок различными органическими растворителями с последующим выпариваем растворителя, сушкой, взвешиванием полученного экстракта. Различные растворители экстрагируют из древесины разные количества смолы, поэтому сопоставимые результаты можно получить при использовании для извлечения смолы одного и того же растворителя.

В качестве объекта исследования использовали древесину березы в виде технологической щепы производства ОАО «АЦБК». Влажность щепы – 8,7 %, содержание смолистых веществ – 0,26% [1].

Сверхкритическую флюидную экстракцию проводили с использованием прибора SFE 5000 (Waters USA). Объемная скорость подачи CO_2 – 23,75 г/мин, диоксана – 1,25 г/мин. Продолжительность экстракции – 2 часа. Гидромодуль – 25. Давление и температура варьировались в диапазоне 100 – 300 атм и 40 – 80 °С соответственно. Выход смоляных веществ определяли гравиметрически по их массе в приёмном сосуде

относительно массы абсолютно сухой древесины. Расхождение между средними определениями не превышало 5 %. Результаты проведения сверхкритической флюидной экстракции представлены в таблице 1.

Определение содержания смоляных веществ в пробах методом ГЖХ выполняли с использованием хроматографа Agilent Technologies 7820A GC System Maestro. Капиллярная колонка: HP-INNOWAX, 60m×0,25mm×0,50µm. Детектор – ПИД. Начальная температура – 80 °С (5 минут). Конечная температура – 250 °С (47 минут). Скорость подъема 2,5 град/мин. Объем пробы – 2 мкл. Деление потока – 10:1. Температура испарителя и детектора – 300 °С. Скорость газа-носителя (азота) в колонке – 2 мл/мин. Поток воздуха 300 мл/мин, водорода 30 мл/мин. Общее время анализа – 120 мин. Пример хроматограммы экстракта представлен на рис. 1.

Таблица 1 – значения полученных выходов в зависимости от условий анализа

Р, атм	t, °С	Выход, %
100	40	0,22
	60	0,37
	80	0,13
200	40	0,19
	60	0,27
	80	0,56
300	40	0,24
	60	0,29
	80	0,22

Анализ данной таблицы показал, что наибольший выход составляет 0,561 % при температуре 80°С, давлении 200 атм. Наименьший - 0,134 % при температуре 80°С, давлении 100 атм. Так же можно отметить, что при давлении 100 атм и 300 атм максимальная степень извлечения экстракта наблюдается при температуре 60°С, а при давлении 200 атм с повышением температуры увеличивается процент выхода. Исходя из данных, полученных при экстракции щепы березы дихлорметаном [1], можно заметить, что содержание смолистых веществ, выделенных смешанным растворителем СО₂-диоксан, несколько больше. Это можно объяснить тем, что дихлорметан не растворяет в полной мере смолу, либо при экстракции щепы диоксаном происходит деструкция лигнина.

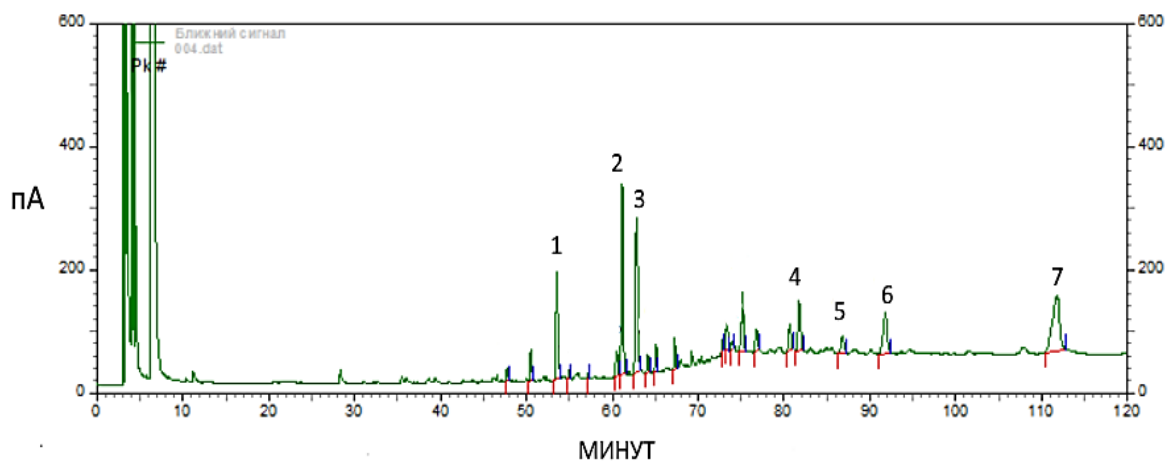


Рис. 1 – Пример хроматограммы экстракта при $t = 80^{\circ}\text{C}$, $p = 200$ атм: 1 – линолевая кислота; 2 – фенантровая кислота; 3 – капролактон; 4-7 – стерины.

Анализ полученных образцов методами ГХ-ПИД, ГХ-МС показал 21 пика, соответствующих следующим веществам: азелаиновая, пеларгоновая, линолевая, миристиновая, пальмитиновая, стеариновая, фенантровая кислоты, капролактон, пиноленовая кислота, этилолеат, метиловый эфир октадекадиеновой кислоты, триаконтан, метилинолеат, мелиссовая, мидовая, валериановая, каприловая кислоты, стерины. Максимальное содержание линолевой кислоты, фенантровой кислоты, капролактона, на их долю приходится – 44,21 %. И стеринов, на их долю приходится – 33,23 %.

Таким образом:

1. Показана возможность обессмоливания листовенной древесины методом сверхкритической флюидной экстракцией с использованием смешанного растворителя CO_2 – диоксан;
2. Наибольший выход экстракта составляет 0,561 % при температуре 80°C , давлении 200 атм. Наименьший - 0,134 % при температуре 80°C , давлении 100 атм;
3. Максимальное количество в полученных экстрактах линолевой кислоты – 11,26%, фенантровой кислоты – 15,26%; капролактонов – 17,69%; стеринов – 33,23 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методы контроля сульфитцеллюлозного производства. Долгалева А.А. Изд. 2-е, испр. и доп. «Лесная промышленность», 1971 г., 344.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-44-292002 p_мк.

СУБКРИТИЧЕСКАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ТОРФА

*Н.А. Соболев, Д.И. Фалёв, К.Г. Боголицын, М.В. Кузнецова, А.Е. Кошелева
ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени
М.В. Ломоносова», г. Архангельск*

Разработана методика ускоренной жидкостной экстракции гуминовых кислот (ГК) из торфа субкритическими растворителями (ЖЭД). Проведен сопоставительный анализ методов экстракции для извлечения ГК из торфа. Экспериментально доказано преимущество ЖЭД по сравнению с классическими методами: увеличение выхода препарата гуминовых кислот в 2.8 раза, а также повышение экспрессности метода (время экстракции сокращено с 2 суток до 2 часов). Методами элементного анализа, эксклюзионной хроматографии, ИК-, ЯМР- и флуоресцентной спектроскопии доказана представительность выделяемых препаратов ГК.

Известно, что биологическая активность, способность к ионному обмену и комплексообразованию, сорбционные, кислотные, парамагнитные свойства предопределяют возможность использования гуминовых кислот не только в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства, но и для решения экологических проблем. В связи с этим, получение препаратов этих высокомолекулярных соединений на протяжении многих лет является весьма актуальной задачей.

В настоящее время основной методикой выделения компонентов из торфяной матрицы является щелочная экстракция гуминовых кислот (ГК) при нормальных условиях по методу [1] (традиционная (conventional) методика). Однако данная методика извлечения является весьма трудоемкой и длительной, и при её реализации может происходить протекание процессов окислительной модификации препаратов гуминовых веществ, что снижает представительность выделяемых препаратов, а также информативность о функциональном составе и природных свойствах выделяемых ГК.

В последнее время для селективной, быстрой, автоматизированной и неdestructивной экстракции природных органических молекул и полимеров из различных матриц используется метод ускоренной жидкостной экстракции под давлением (ЖЭД) [2-5]. Вместе с тем, данный метод не получил широкого применения для экстракции основных компонентов торфа.

Поэтому, целью данного исследования является разработка новой экспрессной методики экстракции малоизмененных гуминовых кислот из торфа с применением метода экстракции субкритическими растворителями.

В качестве объекта исследования использовали послойно усредненный образец верхового торфа мохового типа, отобранного из генетически однородной залежи с глубины 85-140 см. Отбор проводили на территории грядово-озеркового комплекса Иласского болотного массива, который является характерным представителем типа Прибеломорской провинции торфяников, занимающих значительные площади в Архангельской и смежных с ней областях.

Традиционная методика экстракции осуществлялась согласно [1], основанной на выделении битумной компоненты торфа смесью Гексан:Этанол 1:1 в аппарате сокслета и гуминовой компоненты торфа 0.1 н гидроксидом натрия в атмосфере азота.

Жидкостную экстракцию под давлением (ЖЭД) проводили с использованием системы ASE-350 (Dionex, США), при рабочем давлении 100 атм. Каждый цикл экстракции включал заполнение ячейки растворителем: бутилацетат для выделения битумной части при 100 °С (1 цикл); 0.1 М NaOH и нагрев до температуры 100-200 °С (последующие циклы). Далее проводили выдерживание в статических условиях в течение 10 мин; промывку растворителем (60 % от объема ячейки); вытеснение раствора выделяемых компонентов азотом в приемный сосуд. В процессе экстракции битумы отделялись от ГВ путем пропускания экстрагируемого раствора через целлюлозный фильтр (Thermo).

Электронные спектры поглощения растворов ГВ регистрировали на УФ-спектрофотометре Specord 250 Plus (AnalytikJena, Германия) с разрешением 1 нм и диапазоном измерения 210-500 нм. Элементный CHNS анализ ГК производили на приборе EA-3000 (EuroVector, Италия). Молекулярно-массовое распределение полученных препаратов определяли на системе эксклюзионной хроматографии на базе жидкостного хроматографа LC-20 Prominence (Shimadzu, Япония).

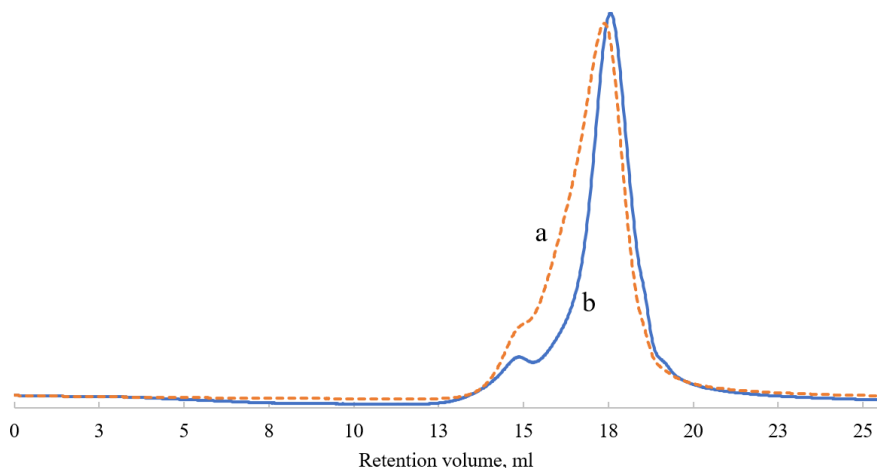


Рисунок 1 - Эксклюзионные хроматограммы гуминовых кислот: а – выделенных по СТД; б – выделенных по разработанной методике ЖЭД

ИК-спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре Vertex-70v (Bruker, Германия) с использованием приставки нарушенного полного внешнего отражения. ЯМР спектры регистрировали на ЯМР-спектрометре Avance III 600 (Bruker, Германия).

Сравнительный анализ выделенных из торфа препаратов по классической стандартной методике (СТД) и жидкостной экстракцией под давлением (ЖЭД) представлен в таблице, на рисунках 1-3.

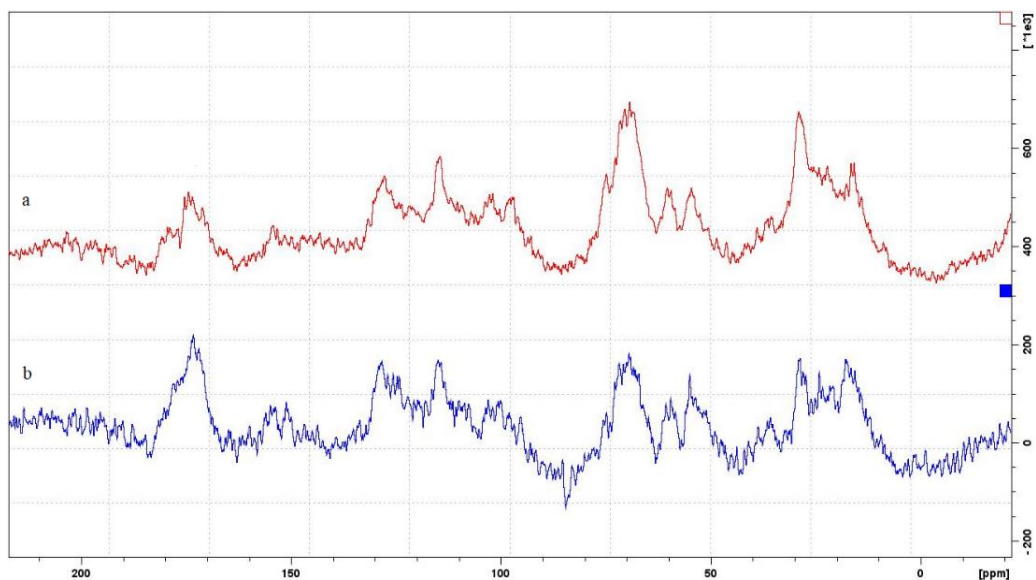


Рисунок 2 - C^{13} ЯМР спектры гуминовых кислот: а – выделенных по СТД; б – выделенных по разработанной методике ЖЭД

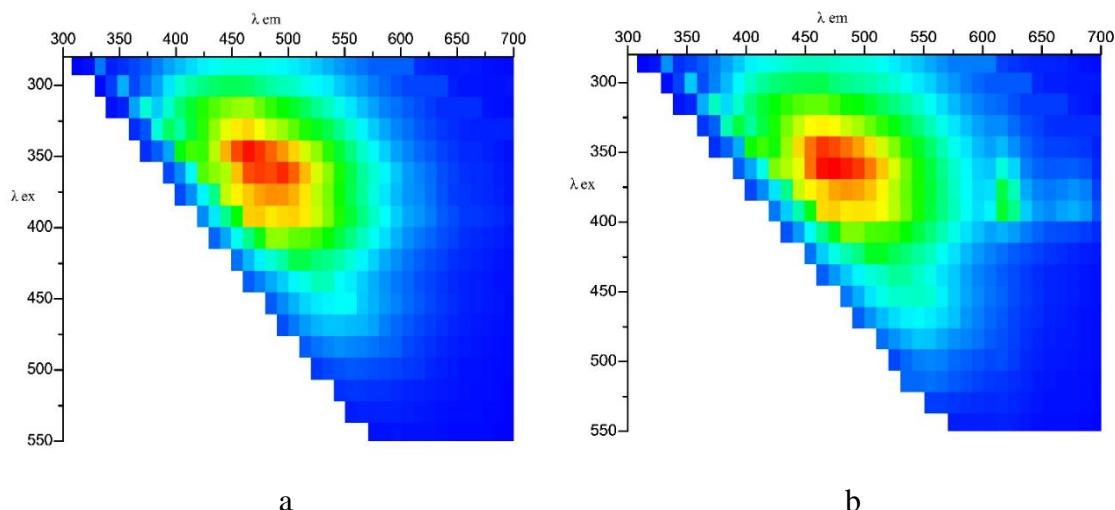


Рисунок 3 - Спектры флуоресценции гуминовых кислот: а – выделенных по СТД; б – выделенных по разработанной методике ЖЭД

Таблица - Основные характеристики препаратов ГК

Метод экстракции	Соотношение основных полос поглощения ИК-спектра			Степень ароматичности, %	Степень алифатичности, %	Степень окисления, %	Элементный анализ			M _n , Да
	COO Н	С Н ₂	Ar				С, %	Н, %	Н, %	
СТД	0.77	0.51	0.79	31	69	8.8	45.9±1.8	4.8±0.2	2.3±0.1	4.93·10 ⁴
ЖЭД	0.70	0.50	0.86	32	68	3.4	48.2±1.9	5.3±0.2	1.5±0.1	2.56·10 ⁵

Таким образом, можно заключить, что разработанная методика выделения гуминовых кислот из торфа с использованием метода ускоренной жидкостной экстракции под давлением позволяет осуществлять селективное выделение малоизмененных ГК из торфа за 2 часа с выходом 47±4% масс. (а.с.в.). Методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также ММР доказано, что при использовании ЖЭД-метода происходит выделение менее окисленных и химически модифицированных препаратов ГК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lowe L. E. Studies on the nature of sulphur in peat humic acids from the Fraser River Delta, British Columbia //Science of the total environment. – 1992. – Т. 113. – №. 1-2. – С. 133-145.
2. Schwesig D. et al. Soil organic matter extraction using water at high temperature and elevated pressure (ASE) as compared to conventional methods //International journal of environmental analytical chemistry. – 1999. – Т. 73. – №. 4. – С. 253-268.
3. Kanmaz E. Ö. Subcritical water extraction of phenolic compounds from flaxseed meal sticks using accelerated solvent extractor (ASE) //European Food Research and Technology. – 2014. – Т. 238. – №. 1. – С. 85-91.

4. Zaghdoudi K. et al. Accelerated solvent extraction of carotenoids from: Tunisian Kaki (*Diospyros kaki* L.), peach (*Prunus persica* L.) and apricot (*Prunus armeniaca* L.) //Food chemistry. – 2015. – Т. 184. – С. 131-139.

5. Zaccone C. et al. Advances in the determination of humification degree in peat since: Applications in geochemical and paleoenvironmental studies //Earth-science reviews. – 2018. – Т. 185. – С. 163-178.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ Север проект № 7-43-290020 p_a

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ И НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

В.В. Соборнова^{1,2}, К.В. Белов¹, И.А. Ходов¹

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

²*Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново*

Одной из важных задач при синтезе и модернизации полимеров является изучение кинетических параметров сорбции, данные характеристики определяют основные физико-химические свойства и позволяют оптимизировать процессы, связанные с производством полимерной продукции.

Изучение кинетических параметров сорбции полимеров является нетривиальной задачей в рамках спектральных методов. Основной сложностью является поддержание условий проведения эксперимента по измерению кинетики в течение продолжительного времени. В данной работе для решения задачи измерения кинетических параметров сорбции в качестве сорбента было выбрано одно из наиболее распространенных соединений в полимерной промышленности – полиметилметакрилат (ПММА) $[(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3))_n]$. Данный полимер широко используется в светотехнике, медицине, авиа- и машиностроении. В качестве сорбата был выбран диоксид углерода (CO_2). Это связано с тем, что он обладает низкой токсичностью, приемлемой ценой и широким применением в химической и полимерной промышленности. Кроме того,

данный сорбат хорошо исследован в литературе и изучены его физико-химические свойства. Основным экспериментальным методом является комплексный подход на основе спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), при помощи которого был проведен эксперимент по изучению кинетики сорбции диоксида углерода в полимерную матрицу ПММА.

В рамках работы удалось выявить механизмы, обуславливающие кинетические изменения интегральных характеристик в 1D ЯМР спектрах и определить их величины. Кроме того, было установлено, что параллельно процессу сорбции диоксида углерода в полимерную матрицу протекает процесс набухания полимера, что дает свой вклад в полученные экспериментальные интегральные характеристики. Предложенная методика на основе ЯМР спектроскопии и сверхкритических технологий может быть использована при получении новых высокочистых полимерных материалов.

Работа выполнена на УНУ «Флюид-Спектр» при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 18-29-06008 и 18-03-00255) и гранта президента РФ (№ МК-1409.2019.3).

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И КОФЕИНА ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ 1500

В.О. Соловьев, Ю.А. Заходяева, А.А. Вошкин

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

В настоящее время интенсивно развивается направление экстракции с использованием двухфазных водных систем. Однако процесс реэкстракции ценных компонентов из полимерных растворов является достаточно сложной задачей. Так, сверхкритическая флюидная технология может являться перспективным методом в решении данной проблемы. В ходе настоящей работы экспериментально изучено межфазное распределение бензойной кислоты и кофеина в зависимости от условий проведения процесса (температуры и давления) и состава полимерной фазы в системе полиэтиленгликоль 1500 – СК-СО₂ – вода.

Экстракция веществ с применением двухфазных водных систем является экологически безопасной, дешевой и простой в использовании технологией, соответствующая принципам «зеленой» химии. Двухфазные водные системы применяются для извлечения органических веществ и металлов [1-3]. Однако одной из технологических сложностей их применения является выделение целевого компонента из полимерной фазы после процесса экстракции [4].

В настоящей работе рассматривается возможность применения сверхкритической флюидной экстракции для выделения веществ из полимерных растворов. Самым популярным флюидом, который используется в качестве экстрагента в сверхкритической флюидной экстракции является CO_2 , так как он дешевый, легкодоступный и обладает низкой реакционной и большой растворяющей способностями [5,6].

В настоящей работе экспериментально изучено межфазное распределение бензойной кислоты и кофеина в двухфазной системе полиэтиленгликоль 1500 – СК- CO_2 – вода в зависимости от параметров состояния сверхкритического флюида (температуры и давления) и состава экстракционной системы. Бензойная кислота и кофеин выбраны в качестве модельных веществ, поскольку они обладают высокой растворимостью, как в полимерных растворах, так и в СК- CO_2 . Было установлено, что с изотермическим ростом давления увеличивается степень извлечения бензойной кислоты и кофеина в CO_2 фазу. Также установлено, что при изобарическом увеличении температуры степень извлечения кофеина в CO_2 фазу уменьшается, для бензойной кислоты зависимость в целом аналогична, но при давлении 300 бар рост температуры приводит к увеличению степени извлечения бензойной кислоты. Полученные экспериментальные данные показали эффективное извлечение целевых компонентов в СК- CO_2 . Полученные результаты могут быть использованы при разработке эффективных процессов рекстракции органических соединений из полимерных растворов с использованием сверхкритической флюидной экстракции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Yu.A. Zakhodyaeva, I.V. Zinov'eva, E.S. Tokar, A.A. Voshkin Complex extraction of metals in an aqueous two-phase system based on poly(ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate // *Molecules*. 2019. V. 24. P. 4078.
- И.В. Зиновьева, Ю.А. Заходяева, А.А. Вошкин Межфазное распределение кофеина и кумарина в экстракционных системах с полиэтиленгликолем и сульфатом натрия // *Теоретические основы химической технологии*. 2019. Т. 53. № 6. С. 647.
- I.V. Zinov'eva, Yu.A. Zakhodyaeva, A.A. Voshkin Data on the extraction of benzoic, salicylic and sulfosalicylic acids from dilute solutions using PEG-based aqueous two-phase systems // *Data in Brief*. 2020. V. 28. Article 105033.

- K. V. G. Barros, P. M. Souza, S. L. Cardoso, L. L. Borges, E. X. F. Filho, A. P. Junior, P. O. Magalhães Extraction protease expressed by *Penicillium fellutanum* from Brazilian savanna using poly(ethylene glycol)/sodium polyacrylate/NaCl aqueous two-phase systems // *Biotechnology and Applied Biochemistry*. 2015. V.62. I. 6. P.806.
- M. Yousefi, M. Rahimi-Nasrabadi, S. M. Pourmortazavi, M. Wysokowski, T. Jesionowski, H. Ehrlich, S. Mirsadeghi Supercritical fluid extraction of essential oils // *Trends in Analytical Chemistry*. 2019. V. 118. P. 182.
- H. L. Cossey, S. E. Guigard, E. Underwood, W. H. Stiver, J. McMillan, S. Bhattacharya Supercritical fluid extraction of bitumen using chemically modified carbon dioxide // *J. of Supercritical Fluids*. 2019. V. 154. Article 104599.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-06070.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ В ДЕОКСИГЕНИРОВАНИИ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА МАГНИТООТДЕЛЯЕМЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

А.А. Степачёва¹, В.Г. Матвеева^{1,2}, О.В. Манаенков¹, М.Г. Сульман¹

¹*Тверской государственный университет*

²*Тверской государственный технический университет*

Аннотация: В данной работе проводилось исследование процесса деоксигенирования стеариновой кислоты в среде сверхкритического н-гексана в присутствии магнитоотделяемых рутенийсодержащих катализаторов, стабилизированных на различных носителях (оксид кремния, оксид церия, сверхсшитый полистирол (СПС)). Показано, что магнитоотделяемые катализаторы обеспечивают высокую конверсию стеариновой кислоты (до 95 %). Наибольший выход углеводородов C₁₇₊ (до 86 %) наблюдался при использовании системы Ru-Fe₃O₄-СПС.

В последние десятилетия большое внимание уделяется синтезу второго поколения биодизельного топлива (биодизель, грин-дизель) путем деоксигенирования жирных кислот и их производных [1]. Этот процесс приводит к получению жидкого дизельного топлива, характеризующегося низкой кислотностью и вязкостью, а также высоким цетановым числом (до 99) [2]. Деоксигенирование позволяет получать

углеводороды дизельного ряда путем удаления кислорода из молекул жирных кислот в присутствии сульфидов, нитридов, фосфидов и оксидов переходных металлов, либо катализаторов на основе благородных металлов [2-4]. Использование сверхкритических жидкостей в качестве среды для процесса деоксигенирования позволяет значительно снизить температуру процесса, а также время реакции. Кроме того, некоторые соединения, такие как легкие углеводороды, спирты и вода в сверхкритическом состоянии, могут служить донором атомов водорода [5, 6], что позволяет решить проблему высокого потребления водорода.

В данной работе проводилось исследование процесса деоксигенирования стеариновой кислоты в среде сверхкритического н-гексана в присутствии магнитоотделяемых рутенийсодержащих катализаторов, стабилизированных на различных носителях (оксид кремния, оксид церия, сверхсшитый полистирол (СПС)). Анализ жидкой фазы проводился методом газовой хроматомасс-спектрометрии.

Эксперименты по деоксигенированию стеариновой кислоты в среде сверхкритического н-гексана показали, что магнитоотделяемые катализаторы позволяют достичь более 95% конверсии в течение 70 минут (Рисунок 1). Исследуемые образцы обеспечивают быструю начальную скорость конверсии в течение первых 20 минут. Затем скорость реакции значительно снижается, что может быть связано с насыщением активных центров катализатора и закупоркой пор адсорбированным субстратом и продуктами реакции. Катализатор Ru-Fe₃O₄-СПС способен обеспечить самую высокую конверсию стеариновой кислоты (до 99 %).

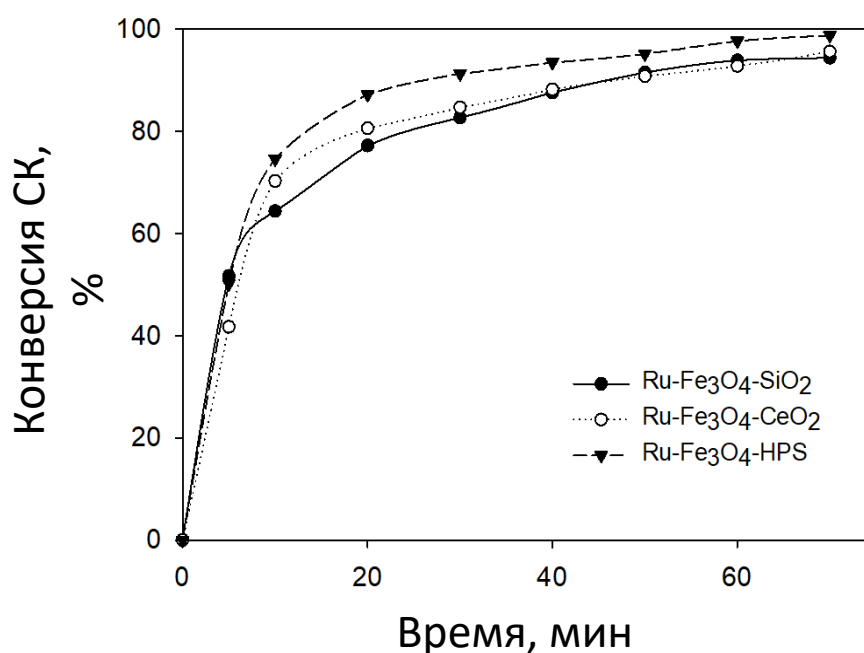


Рисунок 1 – Зависимость конверсии стеариновой кислоты от времени

Анализ реакционной смеси показал наличие пальмитиновой кислоты, н-октадекана, н- и и-пенадекана и н-и и-гептадекана среди продуктов реакции. Интересно, что образование пальмитиновой кислоты наблюдается в течение первых 20 минут процесса. Возможно, это связано с процессом крекинга стеариновой кислоты в сверхкритических условиях. Затем пальмитиновая кислота расходуется с образованием пентадекана. Необходимо отметить, что катализаторы на оксидных носителях показали более высокое образование пальмитиновой кислоты из-за высокой кислотности носителя.

Суммарная селективность сверхкритического деоксигенирования стеариновой кислоты к углеводородам C_{17+} (Рисунок 2) оказалась наиболее высокой для катализатора Ru-Fe₃O₄-СПС (более 86%). Системы на основе оксидов кремния и церия обеспечивают около 50% селективности по отношению к углеводородам C_{17+} . Таким образом, в качестве наиболее оптимального катализатора был выбран катализатор на основе СПС. Оценка стабильности работы Ru-Fe₃O₄-СПС показала, что катализатор не теряет активность и селективность в течение минимум 10 последовательных циклов. Кроме того, суммарная потеря массы катализатора при отделении от реакционной смеси была менее 0,05 мас. %, что указывает на полное извлечение катализатора из реакционной смеси.

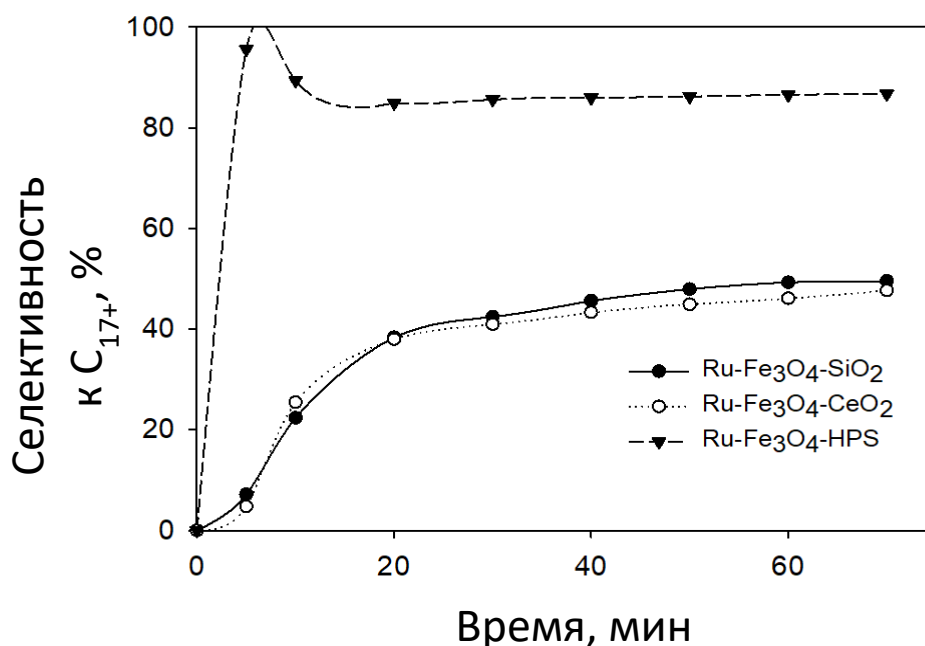


Рисунок 2 - Зависимость селективности деоксигенирования к C_{17+} от времени

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peralta-Ruiz Y., Obregon L.G., González-Delgado Á. Design of Biodiesel and Bioethanol Production Process from Microalgae Biomass Using Exergy Analysis Methodology / Chem. Eng. Trans., 2018. – Vol. 70. – P. 1045-1050.
2. de Sousa F.P., Cardoso C.C., Pasa V.M.D. Producing hydrocarbons for green diesel and jet fuel formulation from palm kernel fat over Pd/C / Fuel Proc. Technol., 2016. – Vol. 143. – P. 35-42.
3. Hachemi I. Comparative study of sulfur-free nickel and palladium catalysts in hydrodeoxygenation of different fatty acids feedstock for production of biofuels / I. Hachemi, K. Jenistova, P. Mäki-Arvela, N. Kumar, K. Eränen, J. Hemming, D. Murzin // Catal. Sci. Technol., 2016. – Vol. 6. – P. 1476-1487.
4. Galadima A., Muraza O. Catalytic upgrading of vegetable oils into jet fuels range hydrocarbons using heterogeneous catalysts / J. Ind. Eng. Chem., 2015. – Vol. 29. – P. 12-23.
5. Hollak S.A.W. Hydrothermal Deoxygenation of Triglycerides over Pd/C aided by In Situ Hydrogen Production from Glycerol Reforming / S.A.W. Hollak, M.A. Ariens, K.P. de Jong, D.S. van Es // ChemSusChem., 2014. – Vol. 7. – P. 1057-1060.
6. van den Hark S., Harrod M. Fixed-Bed Hydrogenation at Supercritical Conditions To Form Fatty Alcohols: The Dramatic Effects Caused by Phase Transitions in the Reactor / Ind. Eng. Chem. Res., 2001. – Vol. 40. – P. 5052-5057.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-08-00318).

СОЗДАНИЕ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ СРЕД

И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, А.А. Ганиев

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Исследованы кинетики кристаллизации и превращения фаз в смесях сополимеров, полученных смешением в расплаве и с использованием метода SEDS. В результате установлено, что кристаллизация смесей полимеров методом SEDS приводит к увеличению степени кристалличности и соответственно к совершенствованию структуры полимерной матрицы.

Использование и применение композиционных материалов на основе смесей полимеров имеет большое практическое значение, поскольку позволяет существенно расширить комплекс свойств полимерных материалов. Следует учесть, что большинство смесей полимеров являются термодинамически несовместимыми, однако такие системы успешно используются в технологической практике.

Использование традиционных методов получения смесей полимеров, состоящих из компонентов с определенными свойствами, недостаточно для получения качественных материалов, что объясняется отсутствием совместимости большинства пар полимеров из-за малой энтропии их смешения и слабой адгезии в межфазной области. Последнее обстоятельство является одним из главных причин фазового разделения и ухудшения прочностных характеристик композиционных материалов.

Признанными являются и перспективы использования суб- и сверхкритических флюидных сред в процессах получения и переработки полимерных материалов. Вышеотмеченное указывает на актуальность изучения проблемы диспергирования смесей термодинамически несовместимых полимеров и обуславливает использование для этой цели суб- и сверхкритических флюидных сред. В работе приводятся результаты исследования термодинамических свойств систем участвующих в процессе смешения термодинамически несовместимых (СЭВА, полиамид, ПК) полимеров и результаты смешения этих полимеров с использованием метода SEDS.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10029).

КОНВЕРСИЯ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ИЗОПРОПАНОЛЕ

И.С. Шаврина, Д.С. Косяков, А.Д. Ивахнов

Северный (Арктический) Федеральный университет им. М.В. Ломоносова

Целью данной работы является изучение механизма конверсии лигнина в среде сверхкритических спиртов с использованием модельных соединений. Обработка ванилина и 4-бензилокси-3-метокси-бензальдегида проводилась в среде изопропанола с варьированием температуры (200 - 400°С) и продолжительностью реакции (30 – 180 мин

с интервалом в 30 мин). Установлено, что в процессе восстановления ванилина в среде суб- и сверхкритического изопропанола в качестве основных продуктов образуются ванилиновый спирт и его изопропиловый эфир, гваякол, *n*-креозол и 4-метил-1,2-бенздиол. Расщепление α -O-4 связи в структуре димера происходит при 300 °С, при этом основными продуктами реакции являются толуол, ванилин, *n*-креозол, ванилиновый спирт и его изпропиловый эфир.

Лигнин является наиболее распространенным ароматическим полимером в природе. Будучи биополимером, в котором гидроксифенилпропановые звенья, такие как кумаровый, кониферилловый и синапиловый спирты, связаны простыми эфирными и углерод-углеродными связями, лигнин представляет собой перспективный и потенциальный источник многих фенольных химических веществ, но до сих пор еще недостаточно изученный [1]. За исключением нативного лигнина в лигноцеллюлозе, во всем мире ежедневно производится огромное количество технического лигнина. Однако сложная структура и низкая реакционная способность лигнина ограничивают его дальнейшее применение, и в настоящее время большая часть лигнина сжигается для выработки энергии [2]. В настоящее время, исследования, посвященные получению высокоценных химических веществ, таких как фенол, *o*-крезол и катехол, а также других промежуточных продуктов, полученных в результате разложения лигнина, привлекают большое внимание [3]. Но помимо проблемы поиска метода деполимеризации лигнина, имеется потребность в более фундаментальных исследованиях механизма данного процесса с использованием модельных соединений. Таким образом, целью данного исследования является изучение механизма конверсии модельных соединений лигнина в сверхкритических растворителях.

В качестве объектов исследования были выбраны 4-гидрокси-3-метокибензальдегид (мономер) и 4-бензилокси-3-метокси-бензальдегида (димер) как одни из наиболее распространенных структурных единиц лигнина. Эксперименты с модельными соединениями проводились в автоклавах объемом 500 мкл, изготовленных из нержавеющей стали марки 316, в среде изопропилового спирта с варьированием температуры и продолжительности реакции. Нагрев закрытых автоклавов с раствором производился в муфельной печи (Nabertherm, Германия). Скорость нагрева ≈ 15 °С/мин.

Образующиеся продукты в полученных образцах были определены с помощью метода газовой хроматографии - масс-спектрометрии высокого разрешения Q Exactive

GC (Thermo Scientific, США) с масс-анализатором на основе орбитальной ионной ловушки и ионизацией электронами.

В среде субкритического изопропанола при 200°C с увеличением продолжительности реакции наблюдается постепенное снижение концентрации ванилина и при 180 мин концентрация ванилина составляла около 50% от исходного соединения. При этом основной тип реакции, протекающий в данных условиях, это восстановление альдегидной группы с образованием ванилинового спирта и его изопропилового эфира. Помимо данных продуктов, при 200°C наблюдается образование ванилиновой кислоты и её изопропилового эфира (Рисунок 1). При 300 °C также протекают реакции восстановления с образованием ванилинового спирта и крезола. В более жестких условиях (температура реакции 400 °C) уже при 60 мин обработке ванилина не обнаружено, при этом основными продуктами являются крезол, гваякол, 3,4 – диметилфенол, крезол, 4-метилбенздиол (Рисунок 2).

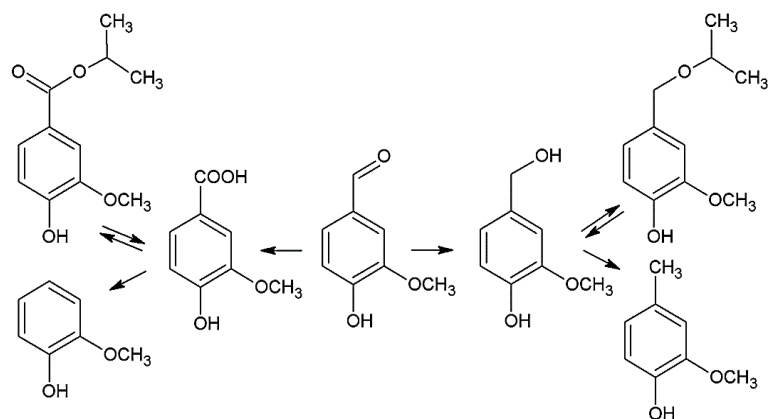


Рисунок 1 – Конверсия ванилина в среде субкритического изопропанола (T = 200°C)

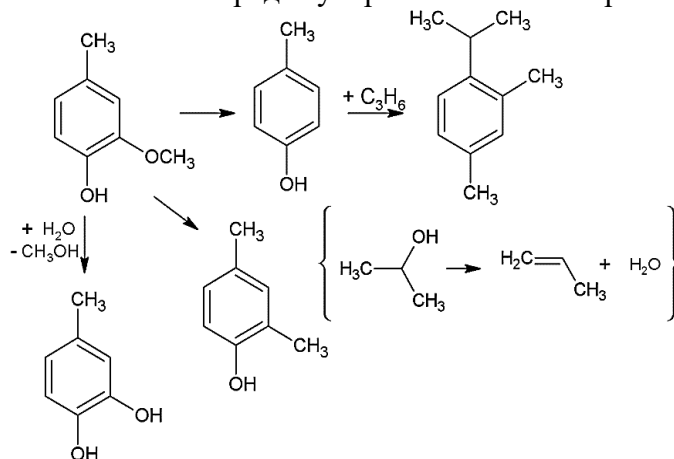


Рисунок 2 - Вторичные превращения *n*-крезола (T = 400°C)

Таблица 1 – Степень конверсии ванилина при различных условиях реакции

Температура/ Время	30 мин	60 мин	90 мин	120 мин	180 мин
	Степень конверсии, %				
200°C	10,6	27,0	29,3	34,8	50,4

2. Besse, X. Hydrothermal conversion of lignin model compound eugenol / X. Besse, Y. Schuurman, N. Guillaume // *Catalysis Today*. – 2015. – V. 258. – P. 270-275.
3. Wu, X. Kinetics and Mechanism of Hydrothermal Decomposition of Lignin Model Compounds / X. Wu, J. Fu, X. Lu // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2013. – V. 52. – №14. – P. 5016-5022.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-43-290657) и Российского научного фонда (грант №18-73-10138).

Научное издание

Материалы
XI Всероссийской школы-конференции молодых учёных
«Сверхкритические флюидные технологии
в решении экологических проблем»

Подписано в печать _____. Формат 70x104/16.

Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 6,375. Заказ № _____. Тираж 70 экз.

Отпечатано в Издательском доме САФУ имени В.Н. Булатова

Адрес: 163000, г. Архангельск, ул. Урицкого, д. 56