

# 10. Удивительный мир сверхкритических флюидов



# Научно-образовательные центры химфака МГУ



НОЦ «Химия в интересах устойчивого развития-зеленая химия»	2006
НОЦ по сверхкритическим флюидам (НОЦ СКФ)	2008
Отделение Научно-образовательного центра МГУ по нанотехнологиям	2008
НОЦ по химии атмосферы	2009
НОЦ «Химическая радиоспектроскопия»	2009
НОЦ Коллоидная химия	2009
НОЦ Химия нефти	2009
НОЦ «Фуллерен»	2010
НОЦ Химический дизайн бионаноматериалов	2010
НОЦ по химии функциональных наноматериалов	2010
НОЦ по химической физике биологических и биохимических процессов	2010
НОЦ по химии высоких энергий	2010



# ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЯ

Научно-образовательный Центр  
"Химия в интересах устойчивого развития - Зеленая химия"



- О ПРОЕКТЕ
- КОНФЕРЕНЦИИ И ШКОЛЫ
- МЕРОПРИЯТИЯ
- УЧЕБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
- ПУБЛИКАЦИИ
- "ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЯ" В РОССИИ
- ПОПУЛЯРНО О "ЗЕЛеной ХИМИИ"
- НАШИ ПАРТНЕРЫ
- ССЫЛКИ
- КОНТАКТЫ

## О ПРОЕКТЕ

В 2006 году в Московском Государственном университете им. М.В.Ломоносова был создан Научно-образовательный центр «Химия в интересах устойчивого развития – зеленая химия». В последние годы в мире становится популярным новый подход к производству химических веществ – «зеленая» химия, или химия в интересах устойчивого развития. Если химик руководствуется этим подходом, он способен заменить опасные растворители на экологически приемлемые, например, воду, или вообще обойтись без растворителя при проведении процесса; он может на стадии планирования синтеза предусмотреть снижение количества образующихся отходов с использованием одностадийных реакций вместо многостадийных, каталитических вместо стехиометрических; он может заранее изучить возможную токсичность химических продуктов для природы, для человека. Важно также учесть затраты на производство энергии, необходимой для химического производства, иначе самый чистый химический процесс станет опасным из-за образования отходов при производстве энергии. Самое интересное заключается в том, что если ученые и производственники руководствуются «зеленым» подходом, процессы получаются не только экологичными, но и высокоэкономичными. Как написал П.Анастас, один из основоположников этого подхода, лучшие химики мира занимаются «зеленой» химией, потому что «зеленая» химия – это просто часть занятий хорошей химией.

Для того, чтобы «зеленый» подход стал частью мировоззрения всех химиков в мире, необходимы специальные усилия. Создание центра предусмотрено проектом МГУ "Инновационные образовательные программы в области химии". Задачей центра будет прежде всего образовательная деятельность – подготовка магистерской программы, специальных семинаров, лекций для школьных учителей и школьников. Кроме того, центр станет проводить научные исследования в области катализа, химии атмосферы, гуминовых веществ. Возглавил НОЦ «Химия в интересах устойчивого развития – зеленая химия» декан Химического факультета МГУ академик В.В.Лунин, который широко известен в мире своей просветительской деятельностью по пропаганде идей «зеленой» химии. В.В.Лунин представлял Россию на учредительном собрании Международной Зеленой ассоциации (руководитель – проф. П.Тундо), которое состоялось в декабре 2005 г. в Венеции, Италия.

На нашем сайте мы намерены представлять материалы, интересные для ученых, работающих в области зеленой химии; для студентов химических и смежных специальностей; для учителей химии, географии, биологии, экологии, которые ищут литературу по данной проблеме; для школьников, которые интересуются химией; наконец, для всех людей, которые неравнодушны к экологическим проблемам, возникающим в результате воздействия химических продуктов на природу.

**Одной из приоритетных задач «зеленой» химии является разработка новых безвредных для окружающей среды химических процессов, включающих использование альтернативных типов растворителей, в том числе воды, ионных жидкостей, и сверхкритических флюидов (СКФ).**



Добавить в избранное  
Сделать стартовой



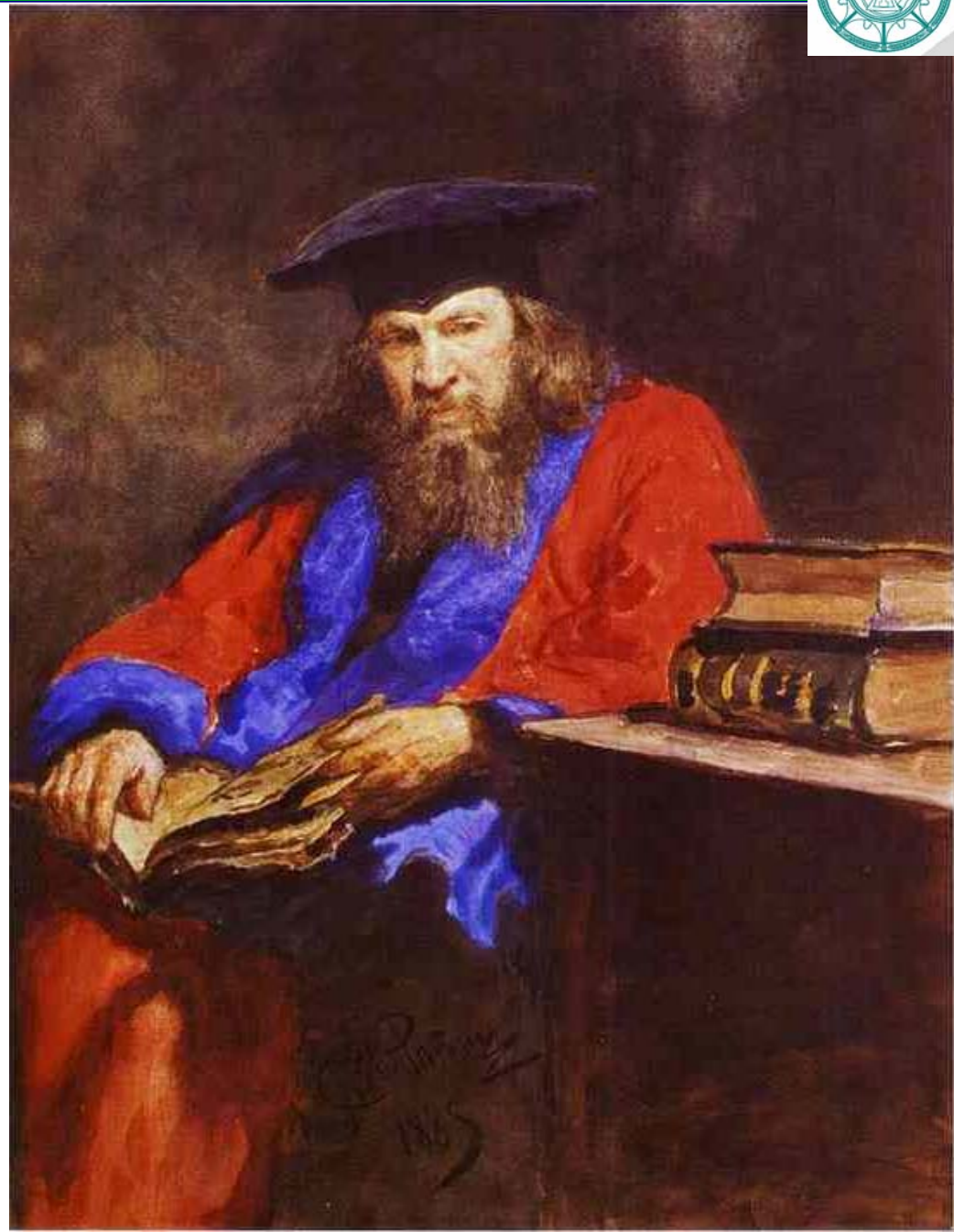
**1822** Каньяр де ла Тур, открытие сверхкритического состояния

**1860** Д.И.Менделеев открыл критическую точку кипения, сверхкритические флюиды (СКФ)

**1980-е** – начало широкого промышленного применения СКФ в мире.

**2006** – основание журнала Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. (<http://www.scf-tp.ru>).

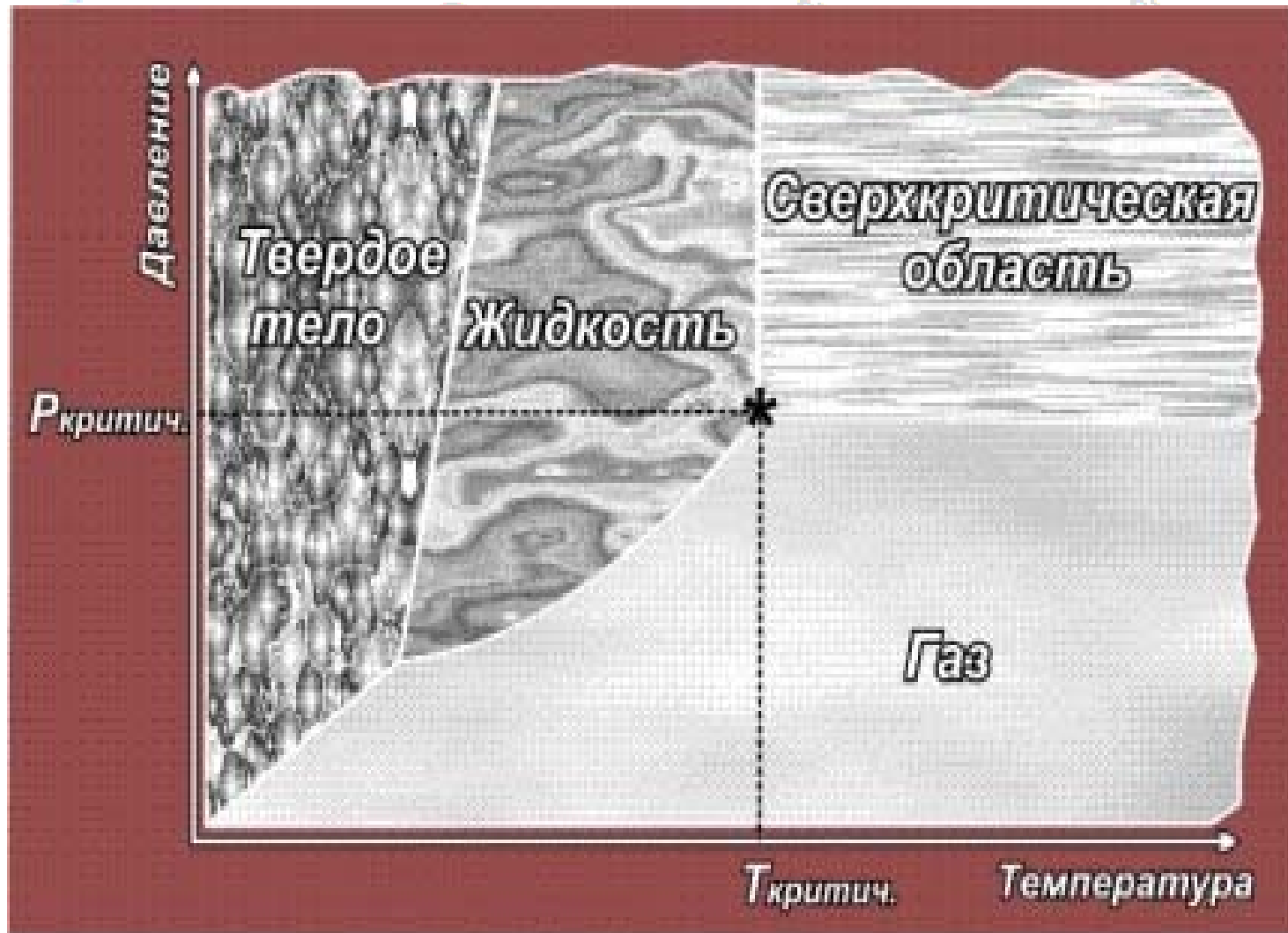
**2008** – организация НОЦ СКФ



# СКФ на фазовой диаграмме



**Сверхкритический флюид – вещество, находящееся при температуре и давлении выше критического**





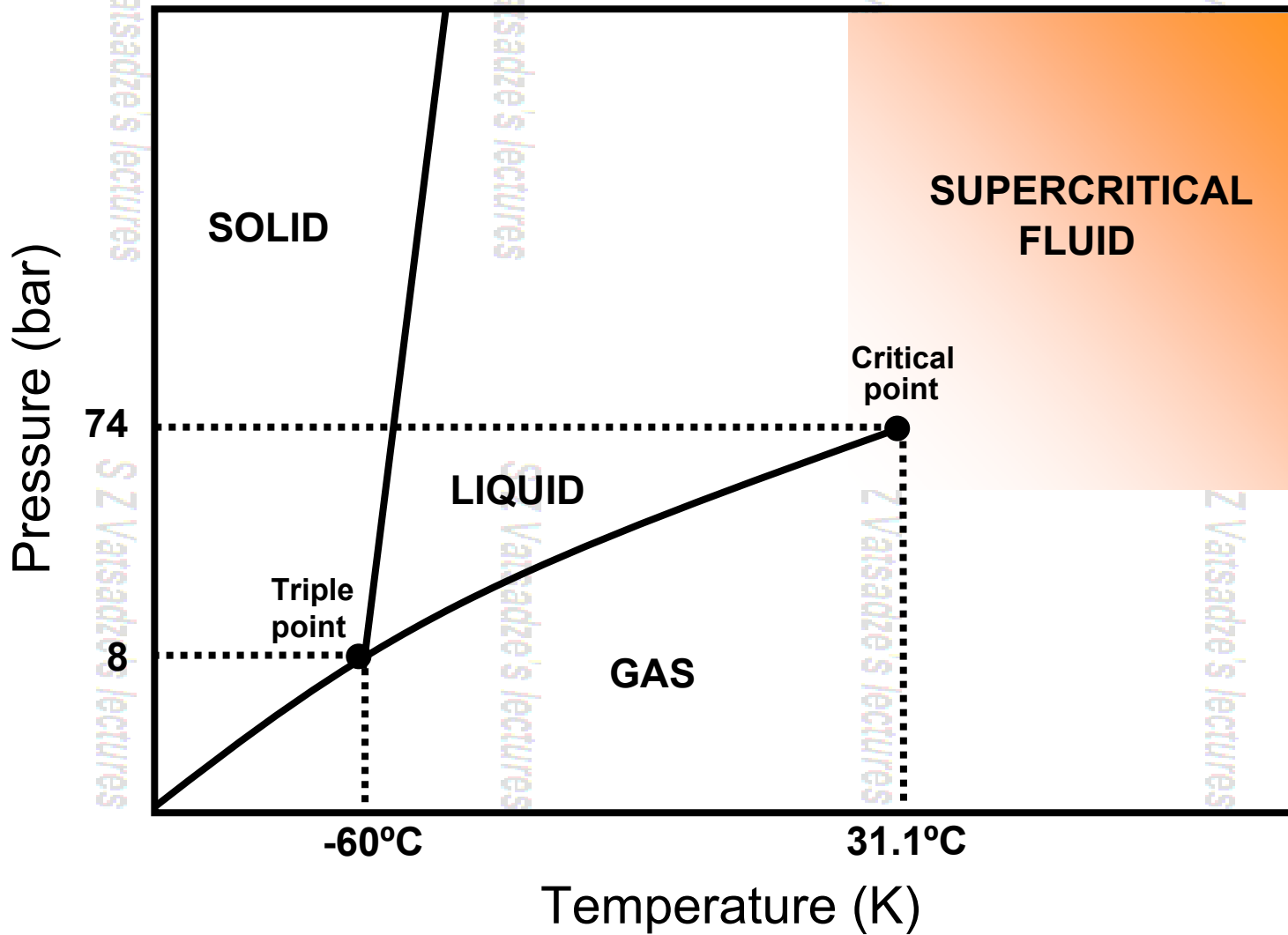
**Сверхкритический флюид – вещество, находящееся при температуре и давлении выше критического**

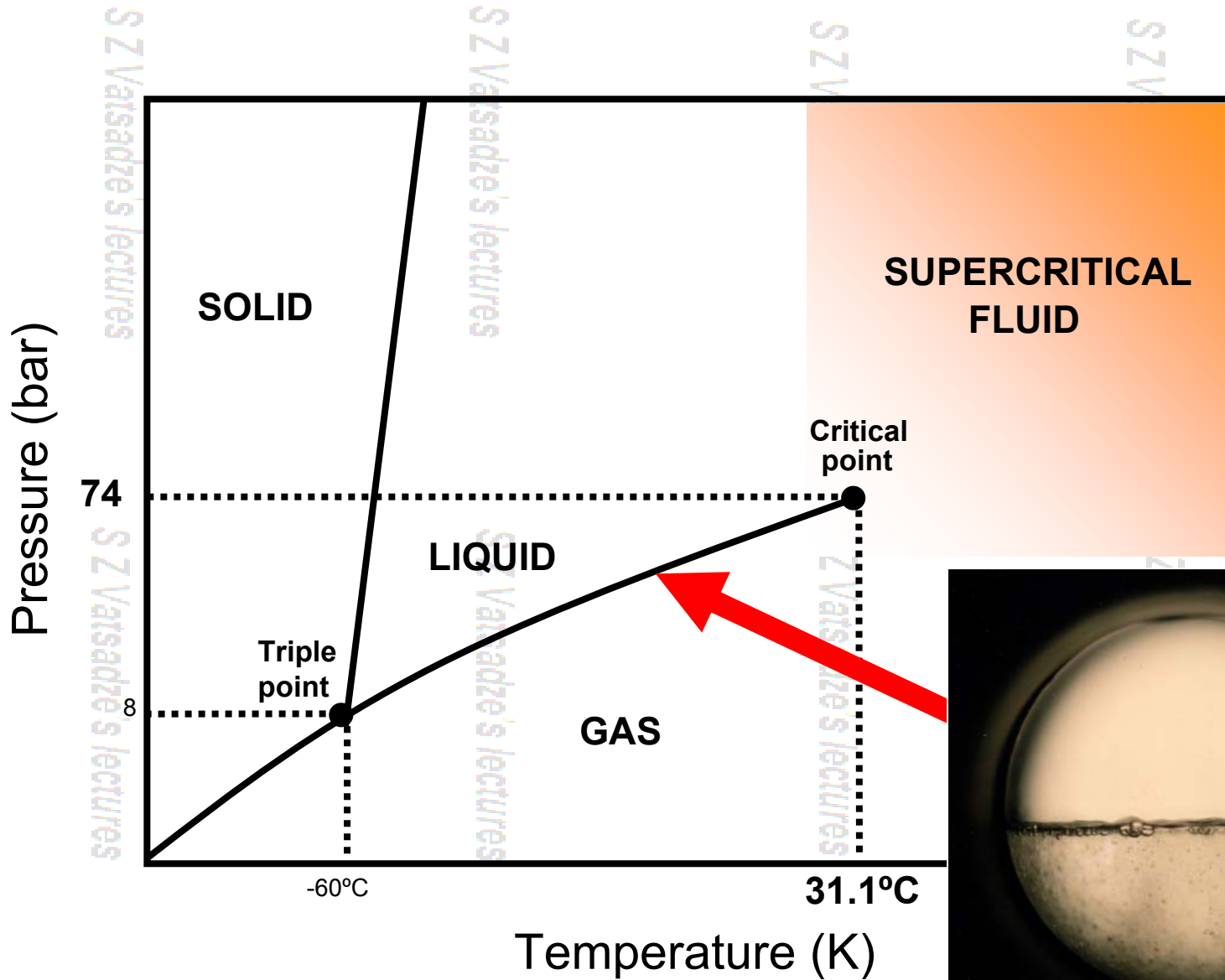
**Таблица 1.** Сравнение физических свойств газов, жидкостей и СКФ

Фазовое состояние	Плотность, $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	Коэффициент диффузии, $\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$	Вязкость, $\text{г}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$
Газ	$10^{-3}$	$10^{-1}$	$10^{-4}$
Сверхкритический флюид	0.2 – 0.9	$10^{-4} - 10^{-3}$	$10^{-4} - 10^{-3}$
Жидкость	1	$<10^{-5}$	$10^{-2}$

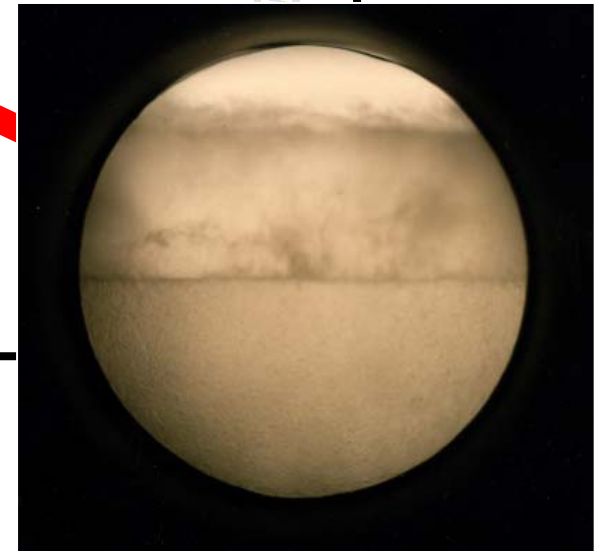
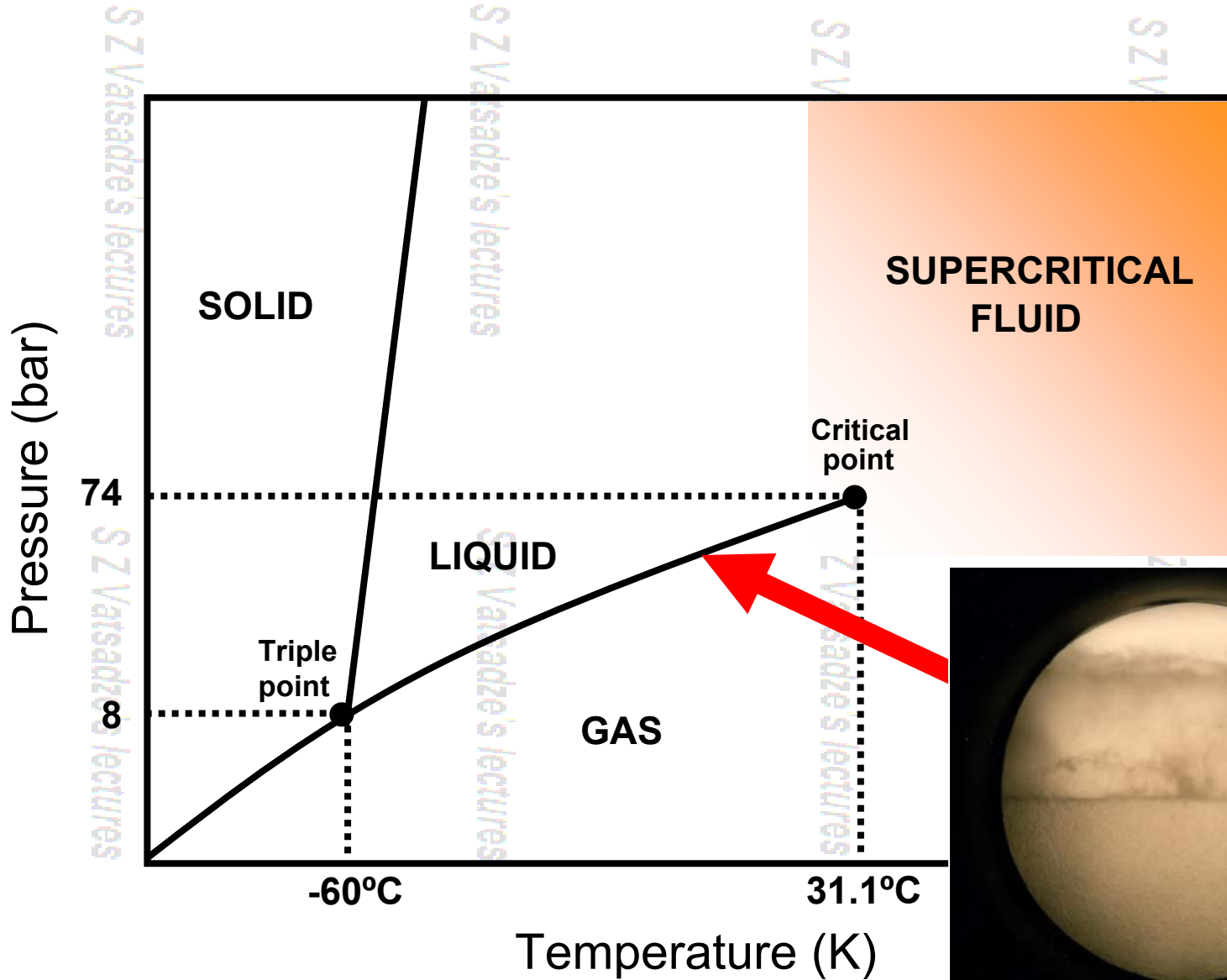


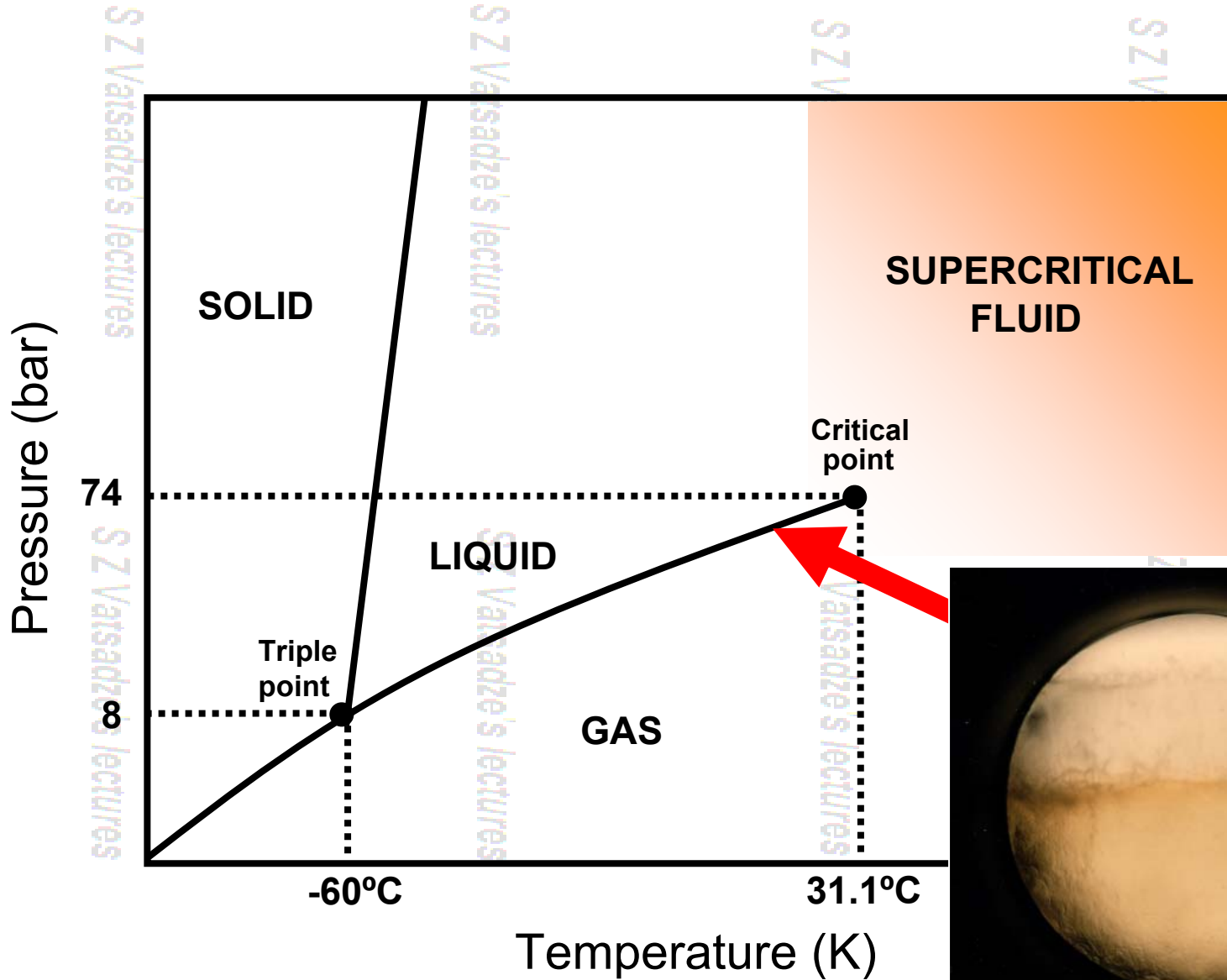
Сверхкритический флюид – вещество, находящееся при температуре и давлении выше критического

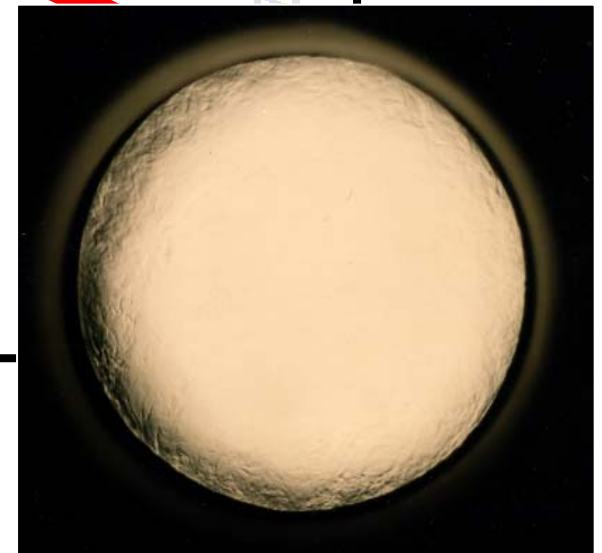
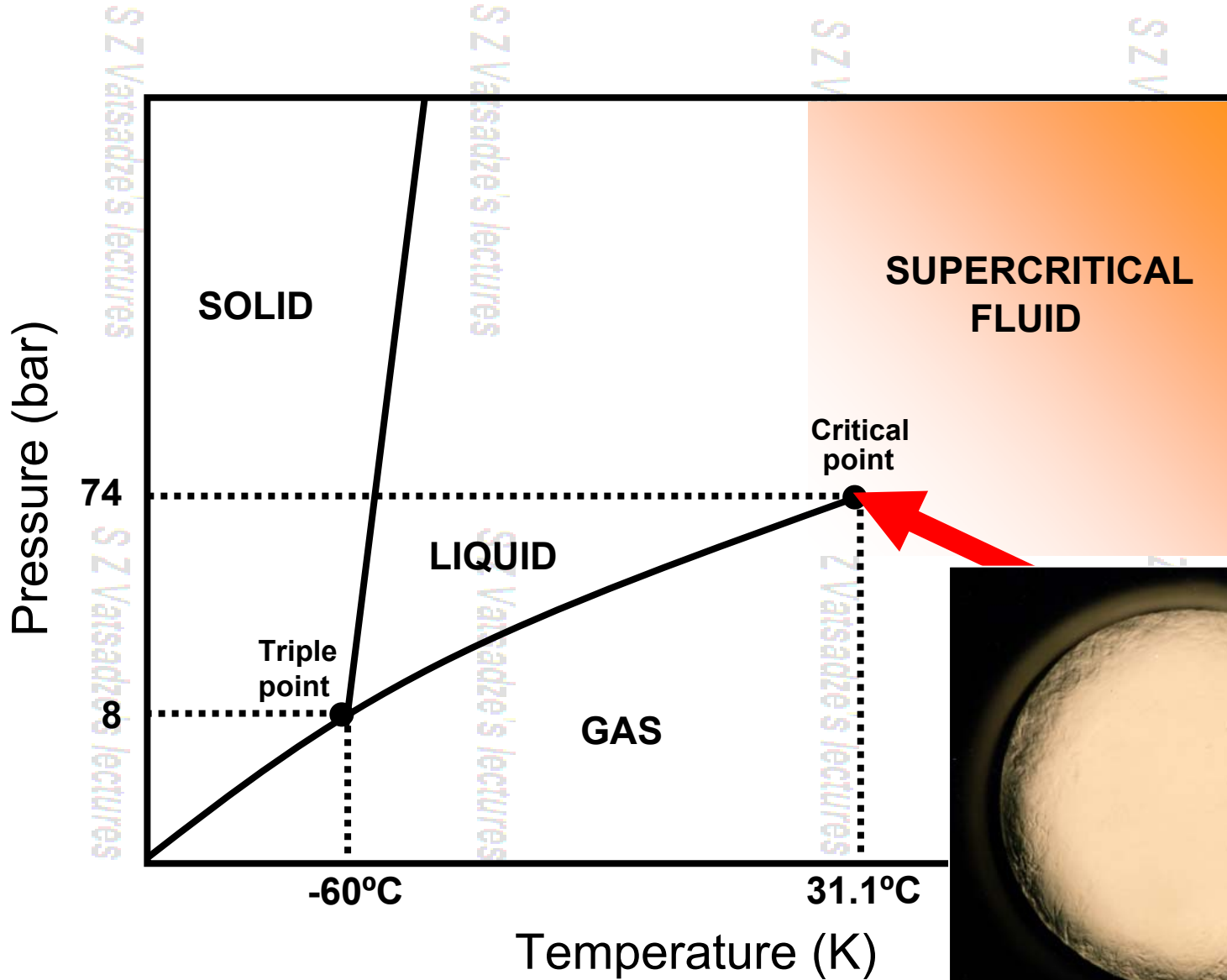












# Критические параметры некоторых веществ



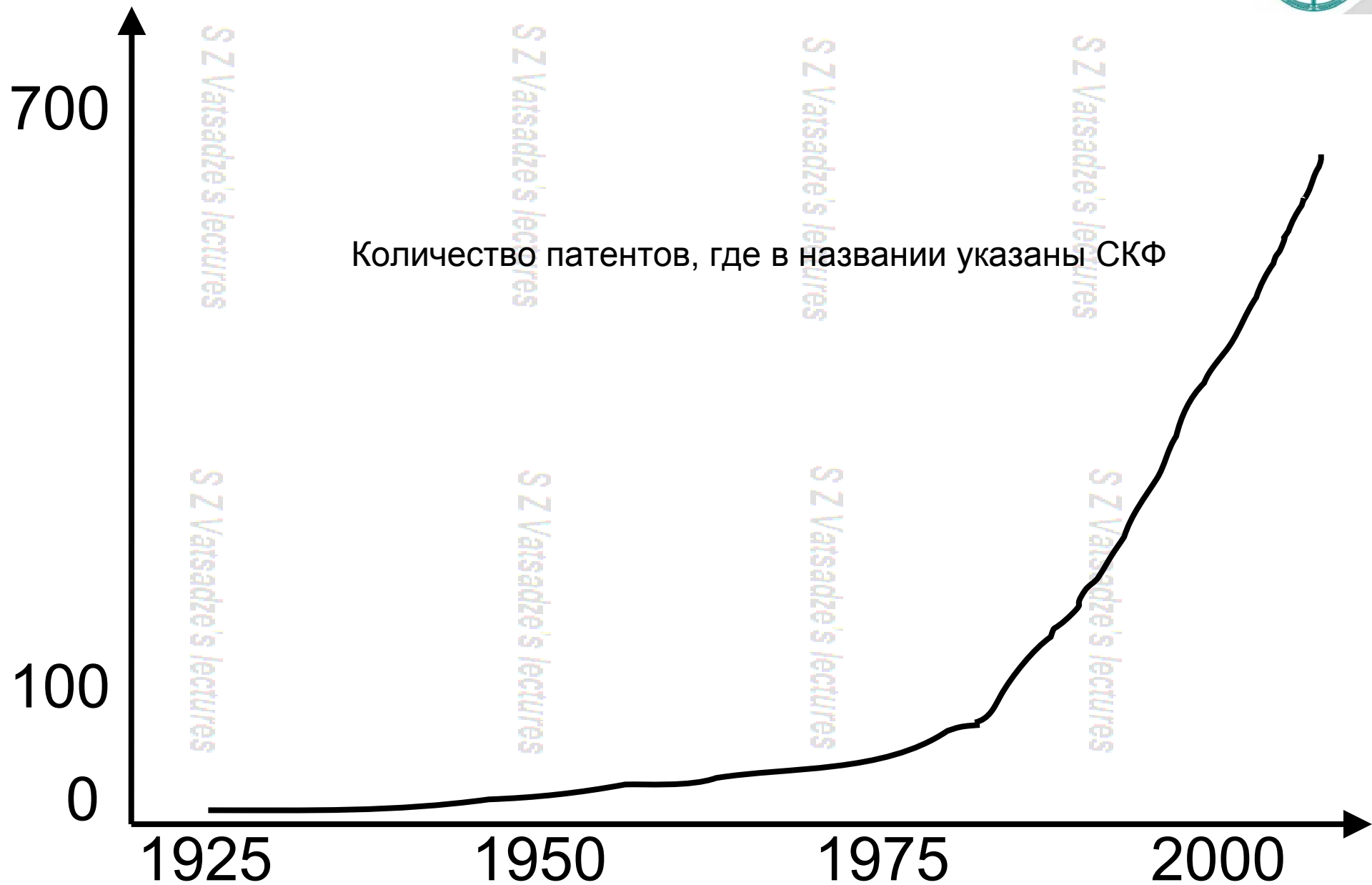
Вещество	Температура критической точки (°C)	Давление критической точки (атм)	Критическая плотность (г/см <sup>3</sup> )
Этен	9.9	50.5	0.20
Трифторметан	25.9	46.9	0.52
<b>Углекислый газ</b>	<b>31.0</b>	<b>72.9</b>	<b>0.47</b>
Этан	32.2	48.2	0.2
Окись азота (II)	36.5	71.7	0.46
Фторид серы (VI)	45.6	37.7	0.73
Пропилен	91.9	45.4	0.22
Пропан	96.8	42.4	0.22
Ксенон	16.6	57.5	1.11
Изопропанол	235.2	47.0	0.27
Бензол	289.0	48.3	0.30
Толуол	318.6	40.6	0.32
Аммиак	132.5	111.3	0.23
Вода	374.2	217.6	0.32



Сверхкритические флюиды являются уникальными растворителями по причине:

- высокая скорость диффузии (как в газе)
- низкая вязкость (как в газе)
- нулевое поверхностное натяжение
- изменяемая (настраиваемая) плотность
- хорошо растворяют газы ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ )
- не токсичны ( $\text{H}_2\text{O}$  &  $\text{CO}_2$ )
- можно применять циклически

# Что такое СКФ





Применение СКФТ охватывает многие промышленные области, такие как новые технологические материалы; нанотехнологии; здравоохранение; технологии воспроизводства и сохранения национальных ресурсов, а также технологии переработки отходов.

СКФ – перспективная много- и межотраслевая область науки, полностью удовлетворяющая требованиям «зеленой химии» и современным подходам к организации безопасного производства.

Уникальные свойства СКФ – низкая плотность, низкая вязкость, практическое отсутствие поверхностного натяжения и многие другие – позволяют использовать их в различных отраслях исследований, для создания материалов, недоступных другими методами.



## Журнал "Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика" (СКФ-ТП)

издается с октября 2006 г. Задача у нового издания несколько: с одной стороны, как любой научный и научно-технический журнал, СКФ-ТП является голосом специалистов, работающих в новой и перспективной области науки и технологии, средством взаимного информирования. С другой стороны, он призван стать площадкой, на которой встречаются потенциальные разработчики и пользователи новых процессов, методик, материалов. По этой причине создатели журнала надеются, что он будет интересен и полезен широкому кругу читателей - исследователей и практиков.

Тематика журнала включает широкий круг вопросов - от фундаментальных исследований физико-химических свойств веществ и их смесей в сверхкритических условиях, особенностей протекания химических процессов с участием сверхкритических флюидов (СКФ) и техники лабораторных экспериментов (разделение и анализ веществ, модифицирование объема и поверхности различных материалов и др.) до практического использования СКФ в различных практических областях: в медицине и фармацевтике, в химической, пищевой, косметической промышленности.

Кроме научных и практических обзоров и статей, в журнале публикуются информационные материалы: обзоры оборудования для использования сверхкритических технологий, хроника событий, тем или иным образом связанных с развитием теории и практики СКФ, информация о других изданиях, имеющих отношение к тематике данного журнала.

IV Международная научно-практическая конференция  
**«Сверхкритические флюиды:  
фундаментальные основы,  
технологии, инновации»**  
11-13 сентября 2007 г.,  
г. Казань

### Наши партнеры:



Thar Technologies Inc., США



Совет по нефтехимии РАН, Россия

### Учредитель и издатель:



ЗАО «ШАГ»

[Концепция журнала](#)

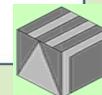
[Правила для авторов](#)

[Редколлегия](#)

[Статьи on-line](#)

[Подписка](#)

[Контакты](#)







S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

1. Полимеры
2. Вода
3. Экстракция радионуклидов
4. Химические превращения
5. Микронизация
6. Экстракция природных соединений

[info@scf-tp.ru](mailto:info@scf-tp.ru)

<http://www.scf-tp.ru>





SZVa

SZVa

SZV

SZV



**VI Научно-практическая конференция  
«Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы,  
технологии, инновации»**

4–7 июля 2011г, п. Листвянка, озеро Байкал

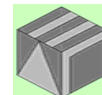
<http://conf.nsc.ru/SCF-2011>

—

—

—

—





- - Химически чистый, стабильный, неполярный растворитель
- - Физическое состояние может быть легко настроено
- - Без цвета, запаха и вкуса
- - Легко удаляется, без остатков
- - Безопасен – не токсичен, не горюч, не окисляем
- - Весьма доступен
- - Можно использовать циклически
- - Можно проводить дальнейшие реакции с тем, что остается



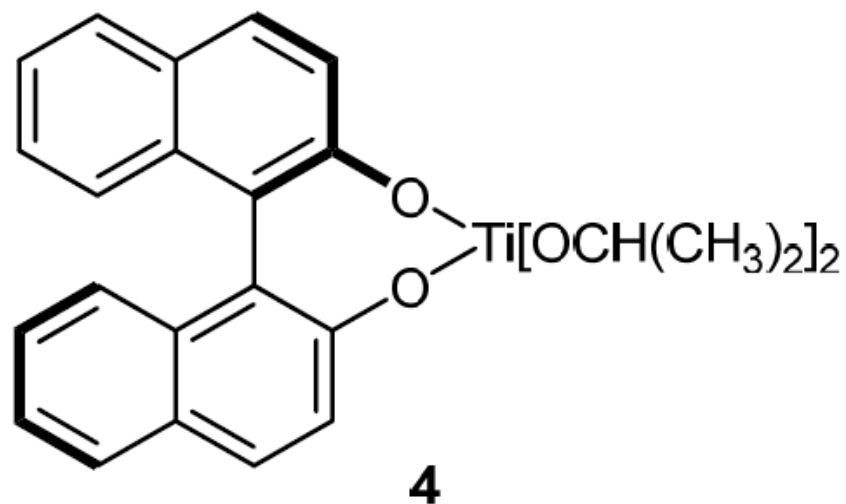
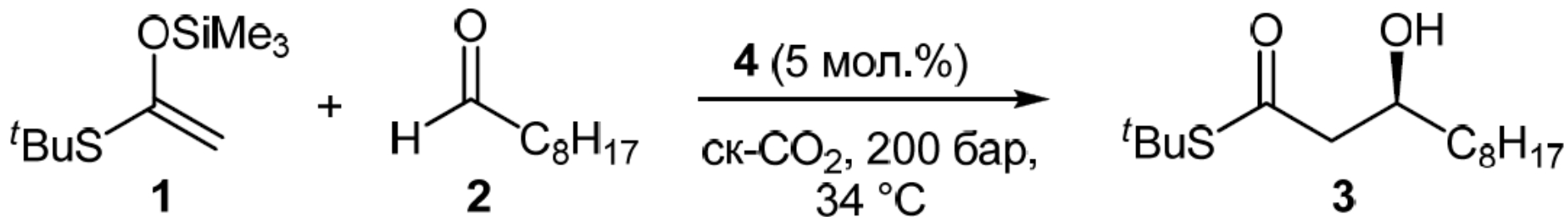
## Асимметрическая альдольная реакция (в варианте Мукаяма)

S Z Vatsadze

S Z Vatsadze

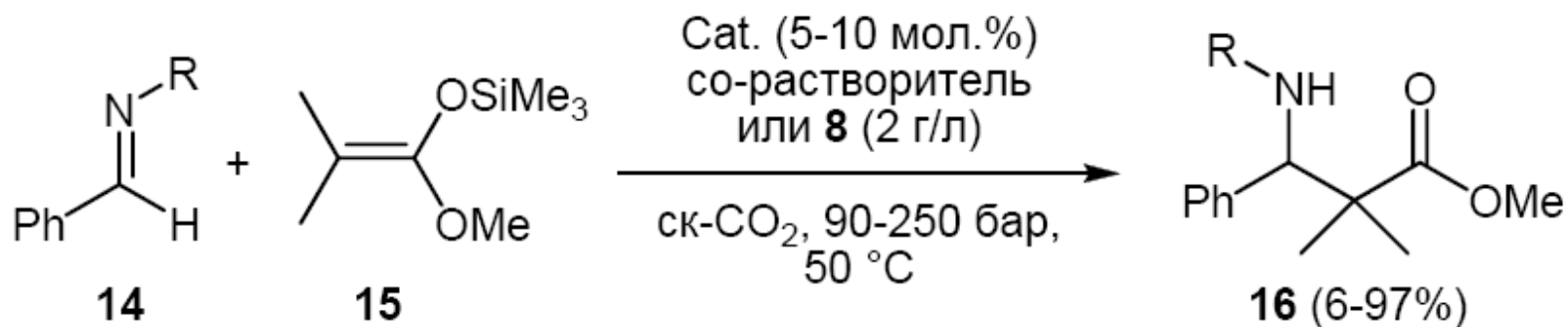
S Z Vatsadze

S Z Vatsadze



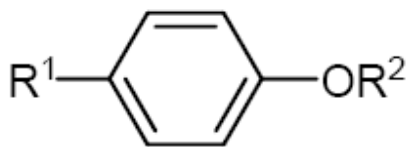


## Реакция Манниха



R = Bn, Ph

Cat. = MOTf, MOSO<sub>2</sub>C<sub>8</sub>F<sub>17</sub> (M = Li, Na, K, Cs, Yb)

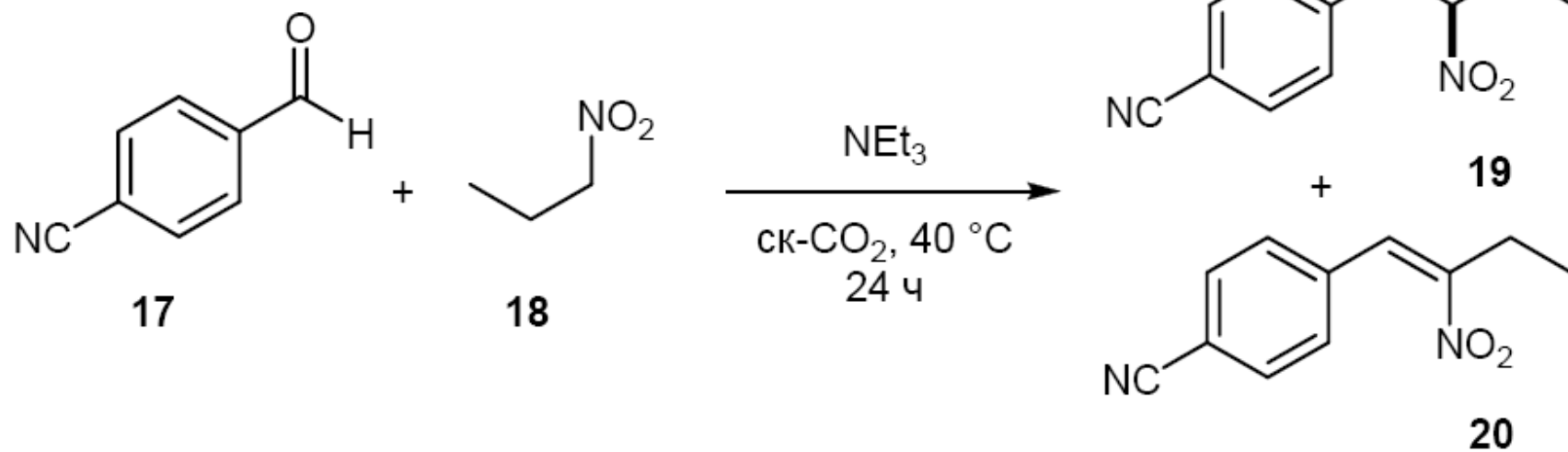


**8**

R<sup>1</sup> = <sup>n</sup>C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

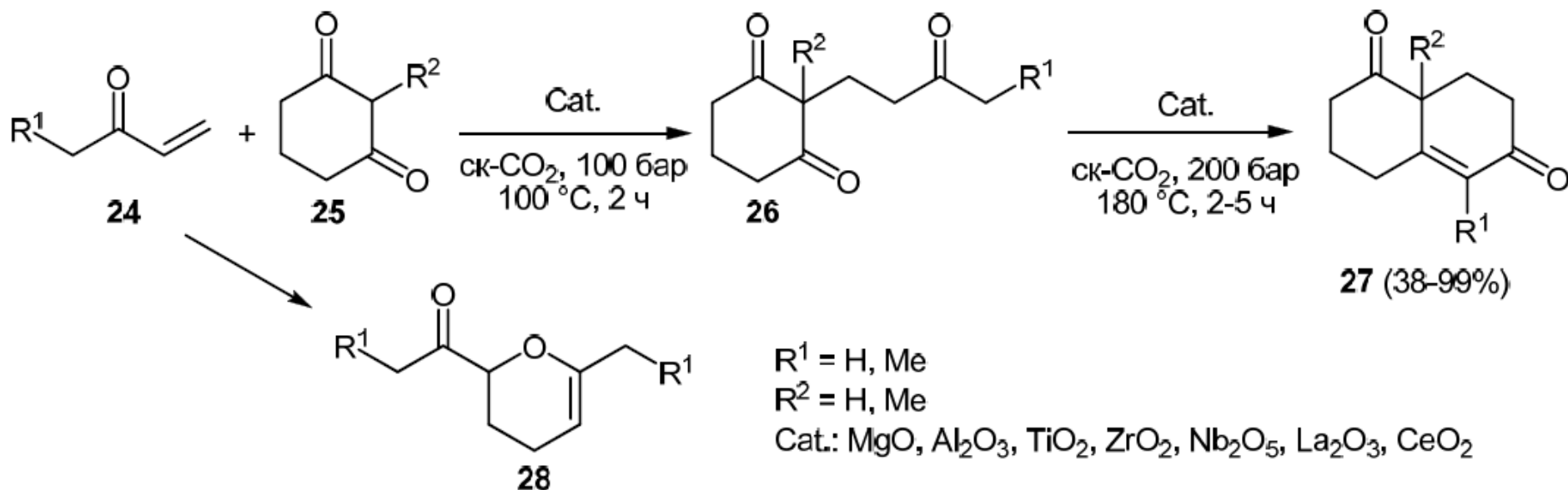


## Реакция Анри (нитроальдольная)



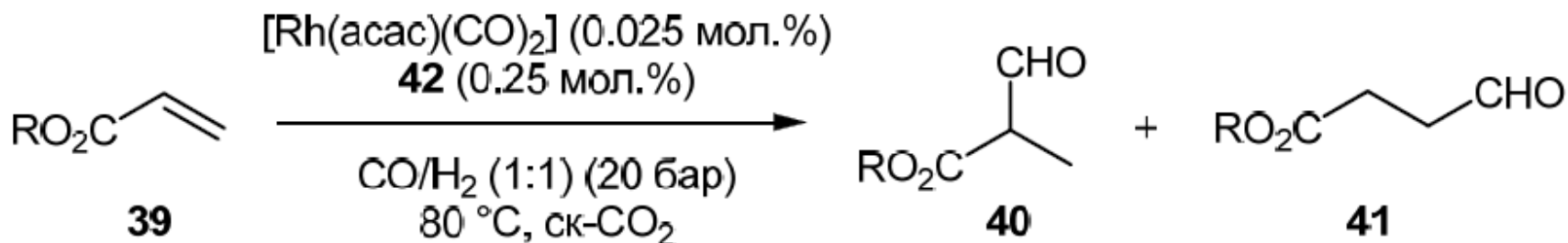
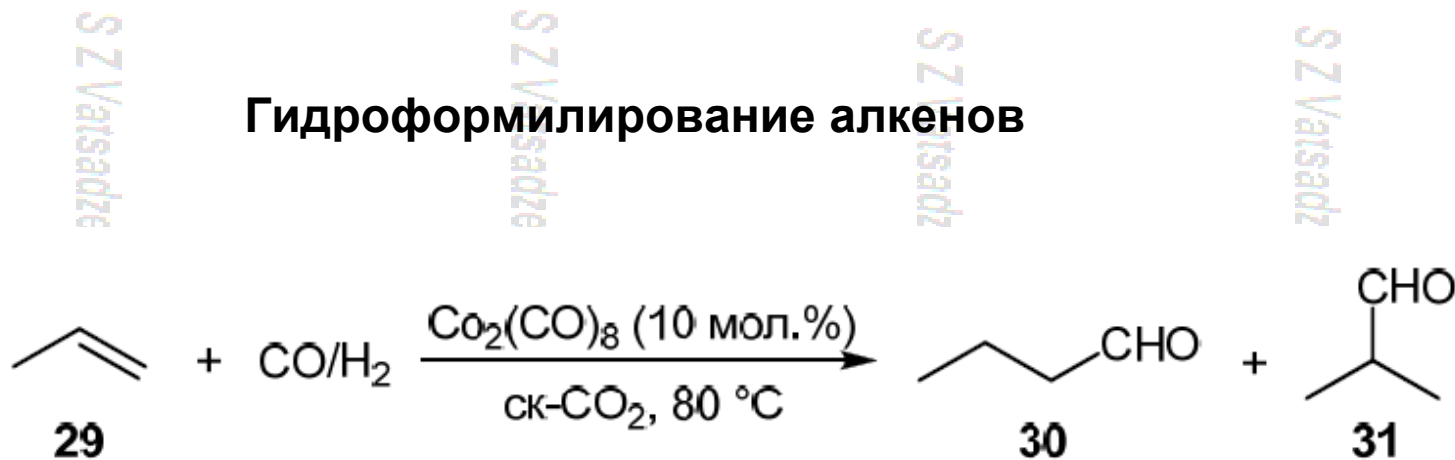


## Аннелирование по Робинсону

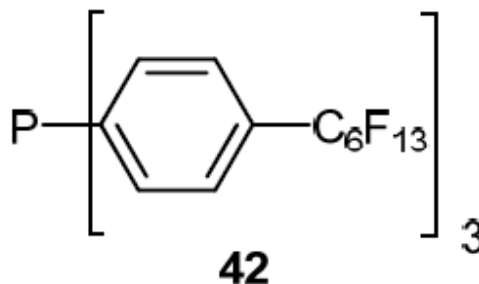




## Гидроформилирование алкенов



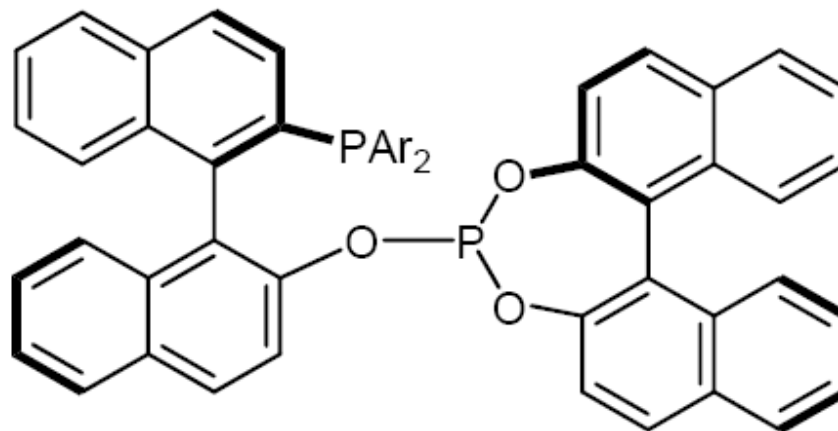
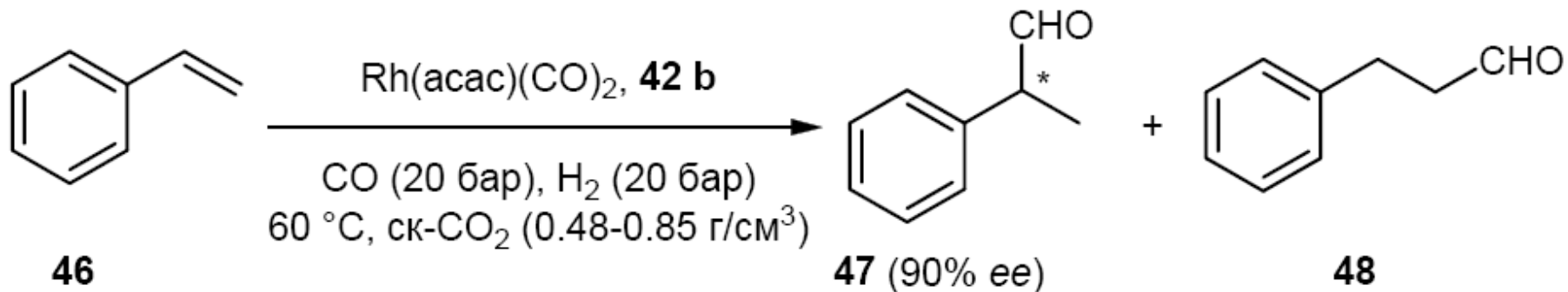
R = Me, Bu, <sup>t</sup>Bu







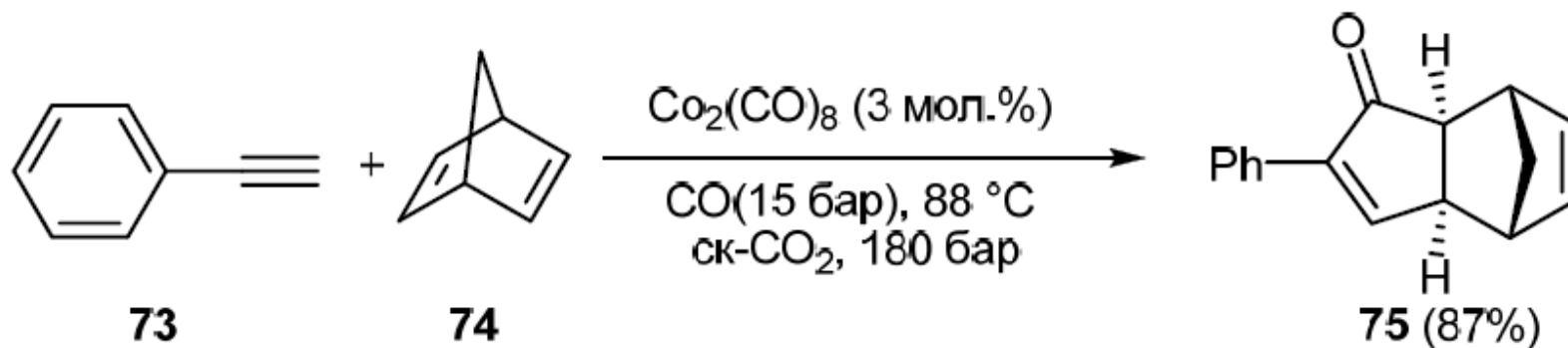
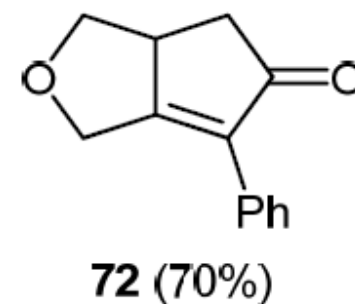
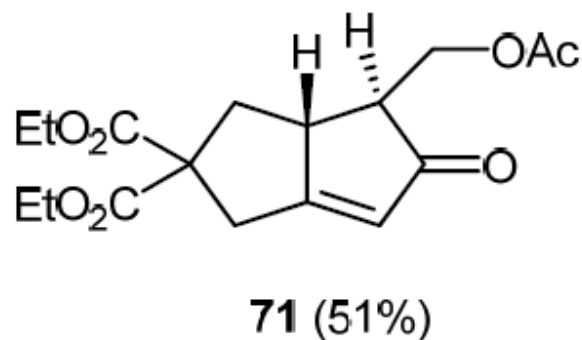
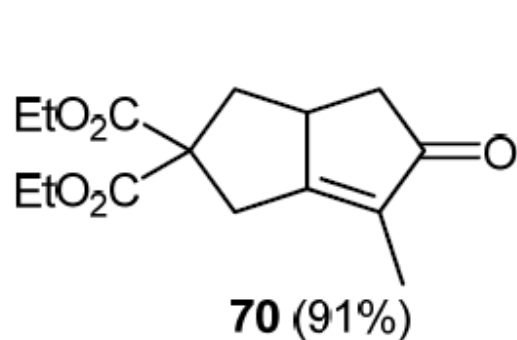
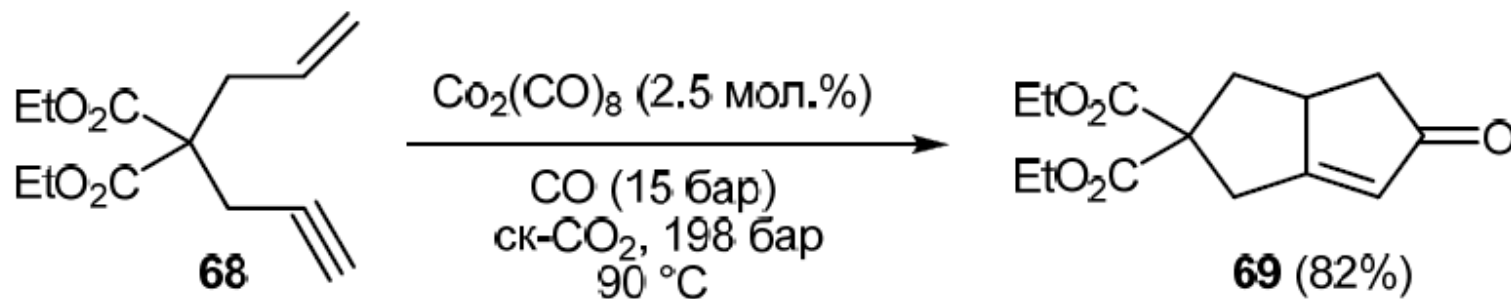
## Асимметрическое гидроформилирование алкенов



Ar = Ph (**49a**), 3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> (**49b**)

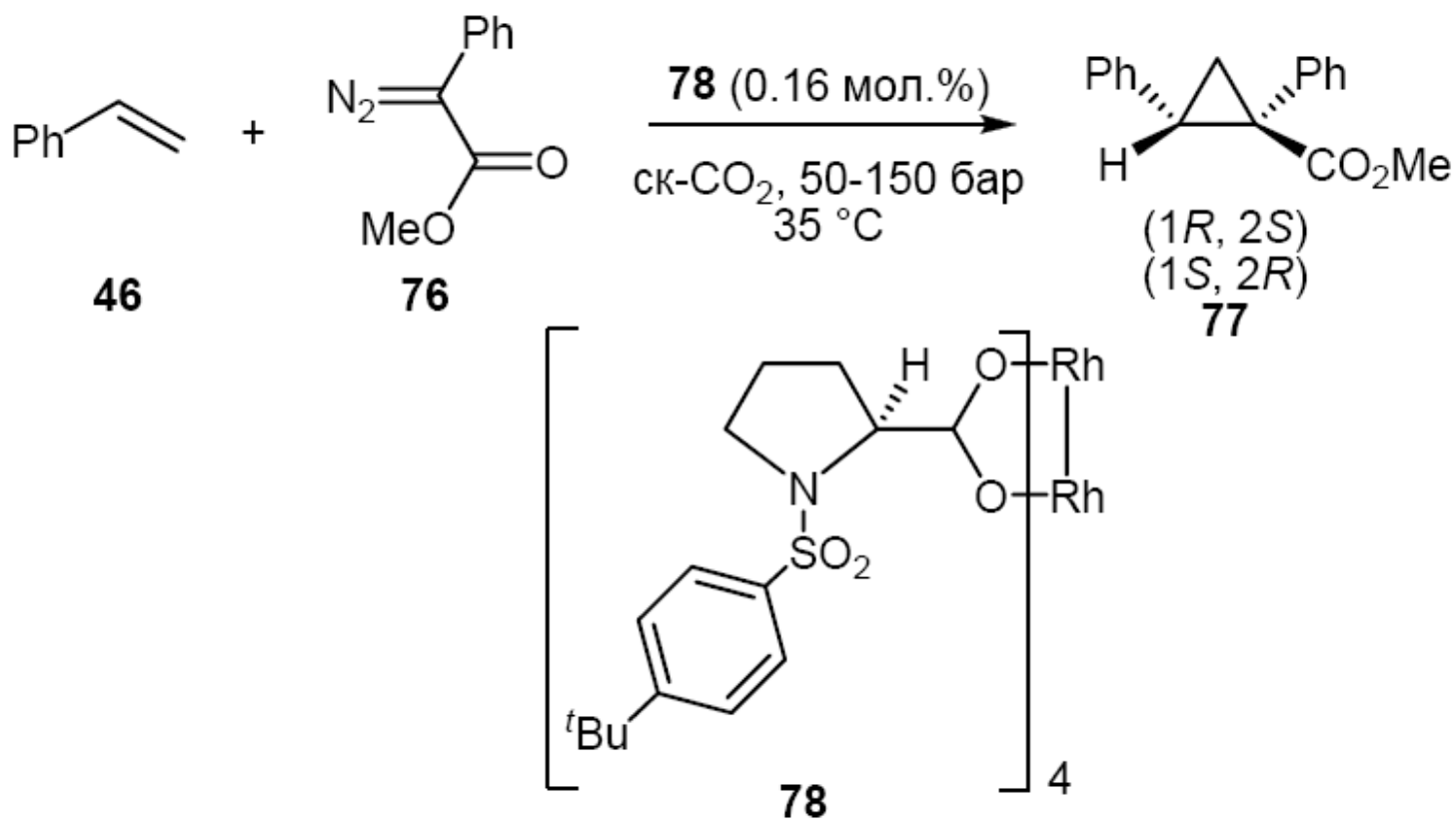


## Реакция Посона-Ханда



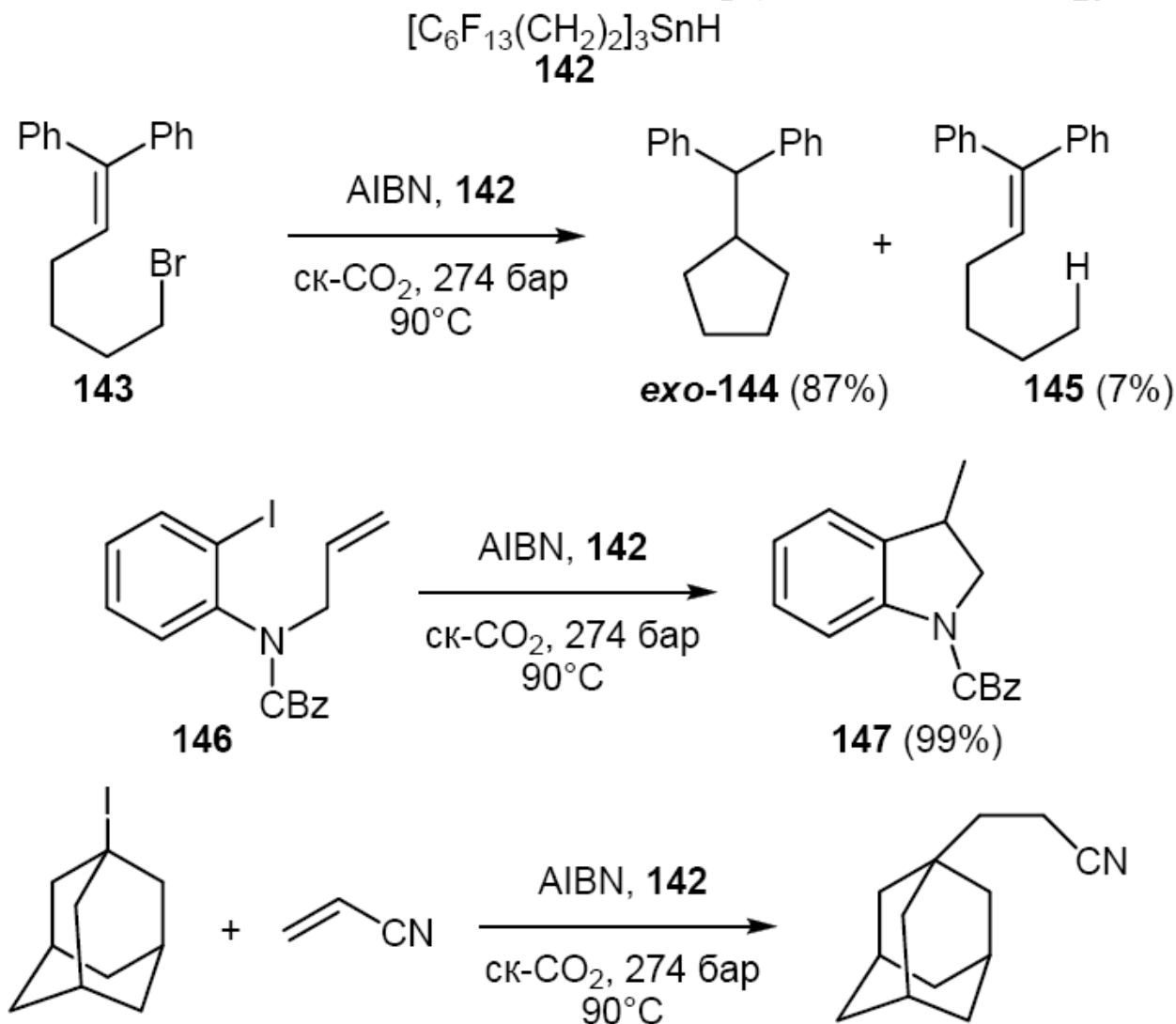


## Асимметрическое циклопропанирование алкенов





## Радикальные реакции алкенов

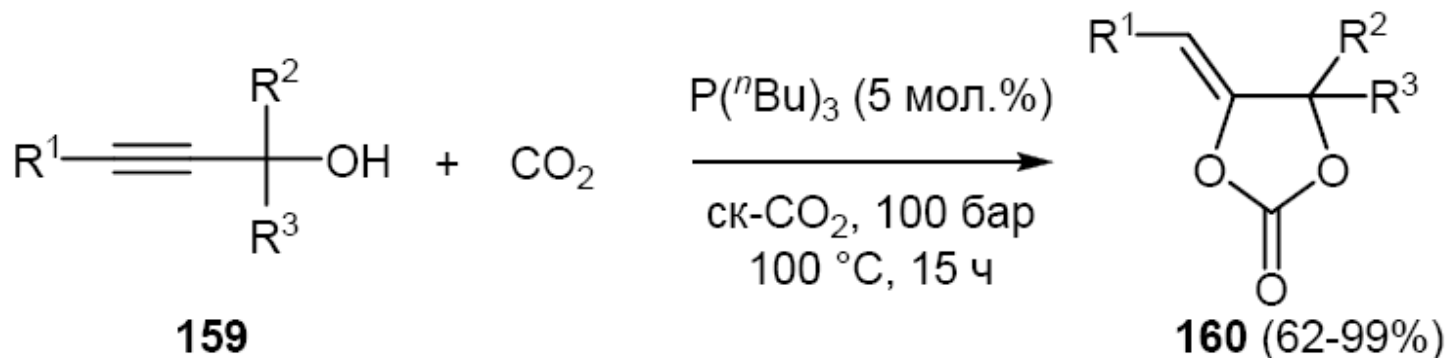
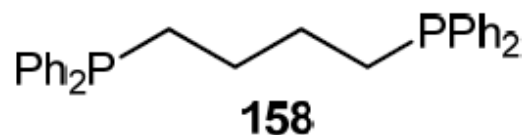
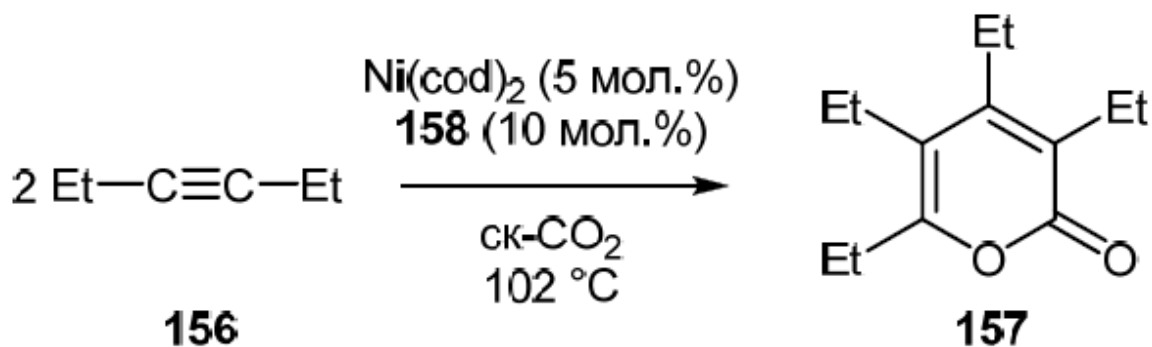




## Реакции алкинов с CO<sub>2</sub>

SAINT-PETERSBURG STATE UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

SAINT-PETERSBURG STATE UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Ph}, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-AcC}_6\text{H}_4, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4,$   
 2-naphtyl, 2-pyridyl

$\text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}; \text{R}^2\text{-R}^3 = \text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-}$

$\text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}$



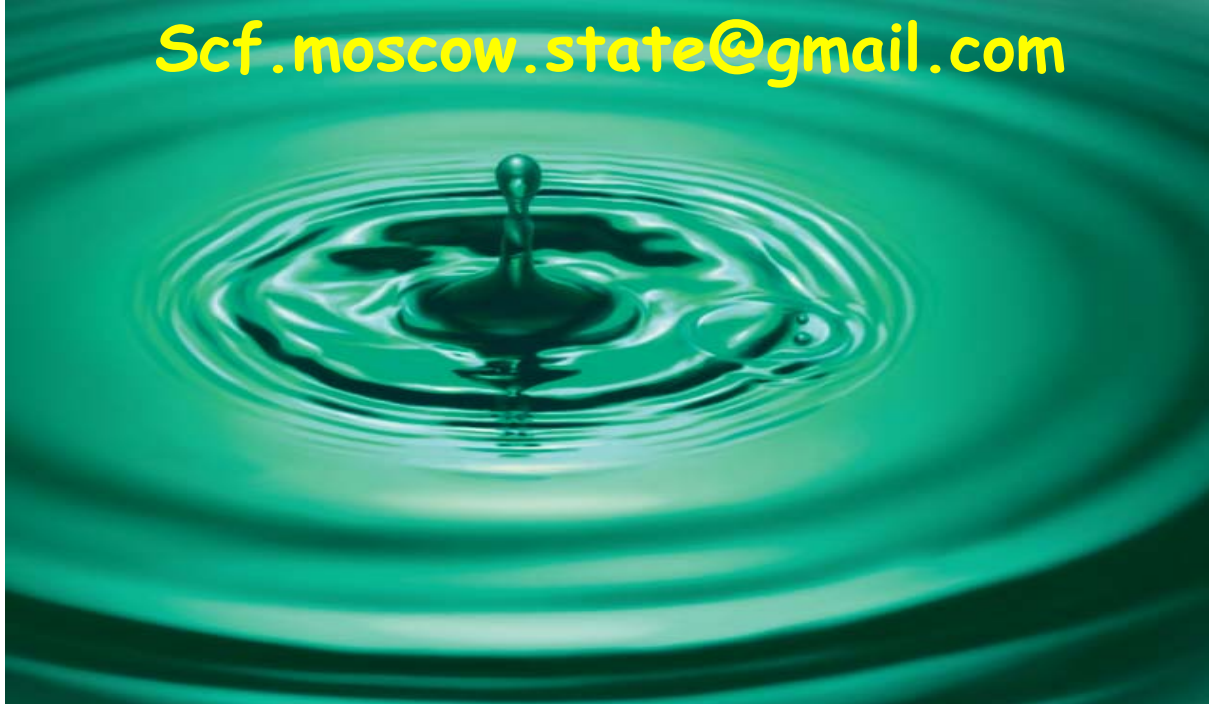
...а также:

- Реакция Дильса-Альдера
- 1,3-Диполярное циклоприсоединение
- Метатезис олефинов
- Реакция Бейлиса-Хиллмана
- Ди- и тримеризация алкинов
- Алкилирование, ацилирование и карбоксилирование (см. ниже) аренов
- Реакция Хека
- Реакция Стиле
- Реакция Сузуки
- .....

Scf.moscow.state@gmail.com



S Z Vatsadze's lectures



<http://www.chem.msu.ru/rus/supercriticalfluids/welcome.html>

S Z Vatsadze's lectures

Научно-образовательный  
центр по сверхкритическим  
флюидам (НОЦ СКФ)  
Химического факультета МГУ  
имени М.В. Ломоносова

REC MUSIC (Research and Education Center –  
Moscow University Supercritical Innovation Center)



## Дирекция Научно-образовательного центра по Сверхкритическим флюидам

Руководитель: академик РАН, профессор Лунин Валерий Васильевич  
Ученый секретарь: в.н.с., д.х.н. Вацадзе Сергей Зурабович

## Ученый Совет Научно-образовательного центра по Сверхкритическим флюидам

Академик РАН, профессор Хохлов Алексей Рэмович  
Академик РАН, профессор Зефиоров Николай Серафимович  
Академик РАН, профессор Золотов Юрий Александрович  
Академик РАН, профессор Егоров Алексей Михайлович  
Член-корр. РАН Варфоломеев Сергей Дмитриевич  
Член-корр. РАН Зезин Александр Борисович  
Член-корр. РАН Гудилин Евгений Алексеевич  
Профессор Караханов Эдуард Аветисович  
Профессор Баграташвили Виктор Николаевич  
Профессор Леменовский Дмитрий Анатольевич  
В.н.с., д.х.н. Вацадзе Сергей Зурабович





Обязательными принципами организации **образовательной деятельности НОЦ** являются:

- модернизация базовых учебных программ и внедрение новых учебных дисциплин, совершенствование учебно-методической работы
- инновационная направленность учебного процесса
- развитие методов индивидуальной целевой подготовки
- **создание современных практикумов, в том числе по моделированию процессов в СКФ, СКФТ и СКФ инженерии**
- создание специальных междисциплинарных курсов
- проведение семинаров, конференций, молодежных школ и т.д.



**НОЦ СКФ обладает рядом уникальных установок для проведения научно-исследовательской работы в СКФ и для организации учебного процесса:**

- оригинальная установка для изучения фазового поведения и растворимости в СКФ;
- проточная СКФ-система для проведения синтетических и каталитических исследований;
- две стационарные СКФ-системы для проведения синтетических реакций;
- СКФ-хроматограф с масс-спектральным детектором SCF MS Prep. 30 Thar Inc.





## Установка для изучения фазового поведения сверхкритических сред

Установка предназначена для изучения фазового поведения одно- и многокомпонентных смесей жидкостей и сверхкритических флюидов.

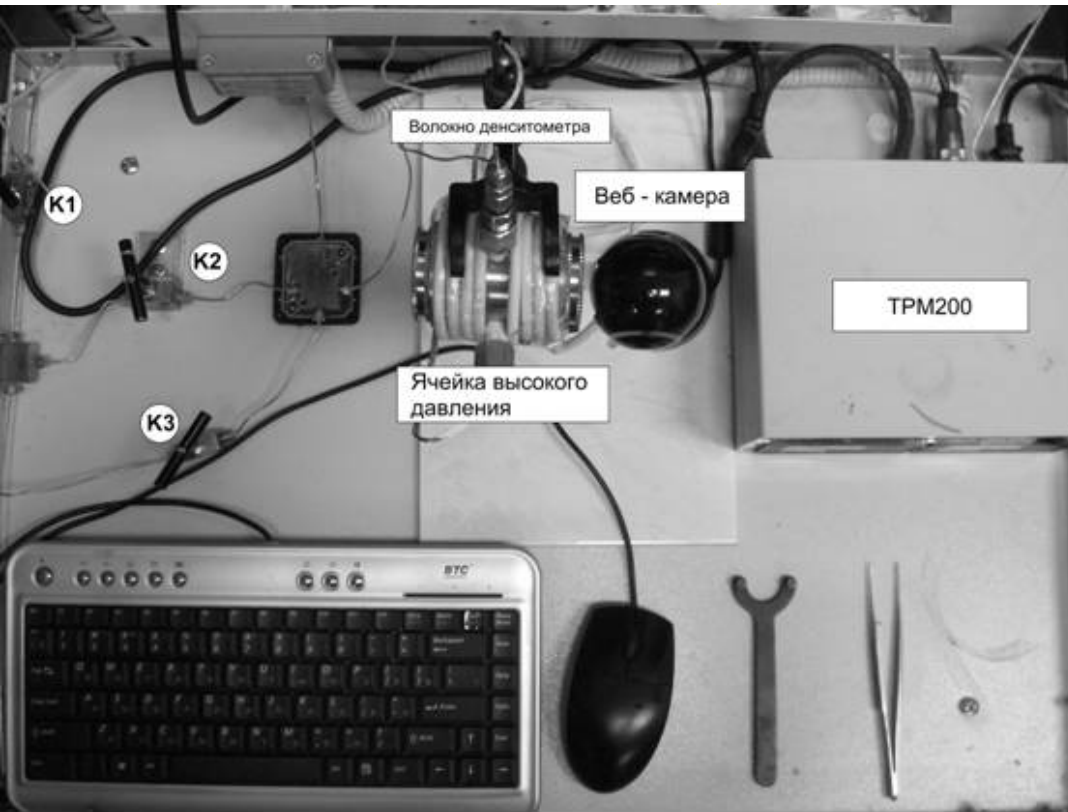
Система включает:

- Термостатируемую камеру высокого давления со встроенным нагревателем (макс.  $T=150^{\circ}\text{C}$ ) и смотровыми сапфировыми окнами (1)
- Ручной насос высокого давления (до 2000 атм., объем 11мл) (2)
- Оптоволоконный денситометр (Точность показателя преломления  $\pm 0.00007$ ) (3)
- Датчик давления (до 400 атм, класс точности 0.1) (4)
- Регулятор-измеритель температуры с возможностью отображения показаний с денситометра и датчика давления. Возможна работа совместно с РС и в автономном режиме (5)
- Специализированный программный комплекс, позволяющий проводить параллельную регистрацию текущих значений давления, температуры и плотности. Предусмотрен вывод данных на дисплей компьютера и сохранения данных в любых форматах. Также, программа позволяет устанавливать требуемые параметры в камере высокого давления (6).

Установка смонтирована на передвижной тележке, компактна, эргономична, предусматривает возможность монтажа и подключения дополнительных элементов, позволяющих значительно расширить ее возможности.

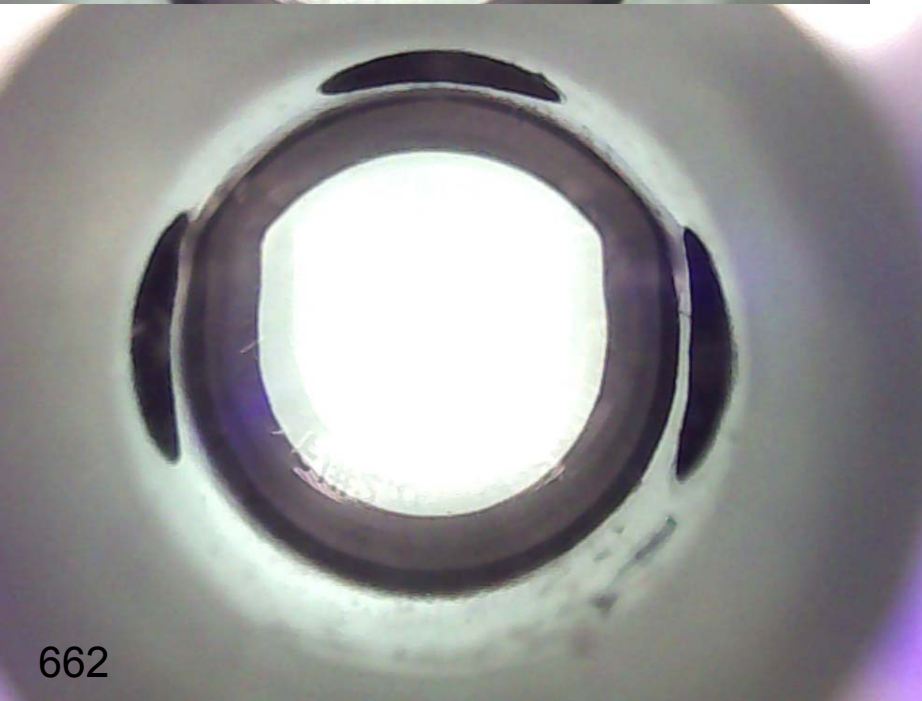


## Установка для изучения фазового поведения сверхкритических сред



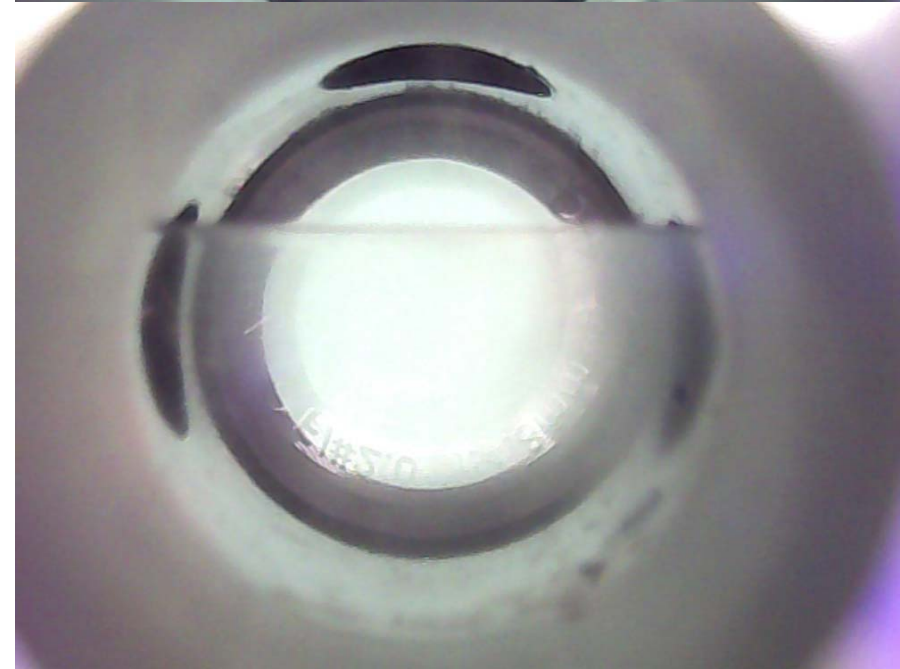


## Установка для изучения фазового поведения сверхкритических сред





## Установка для изучения фазового поведения сверхкритических сред





Основными принципами организации **научной деятельности** НОЦ являются:

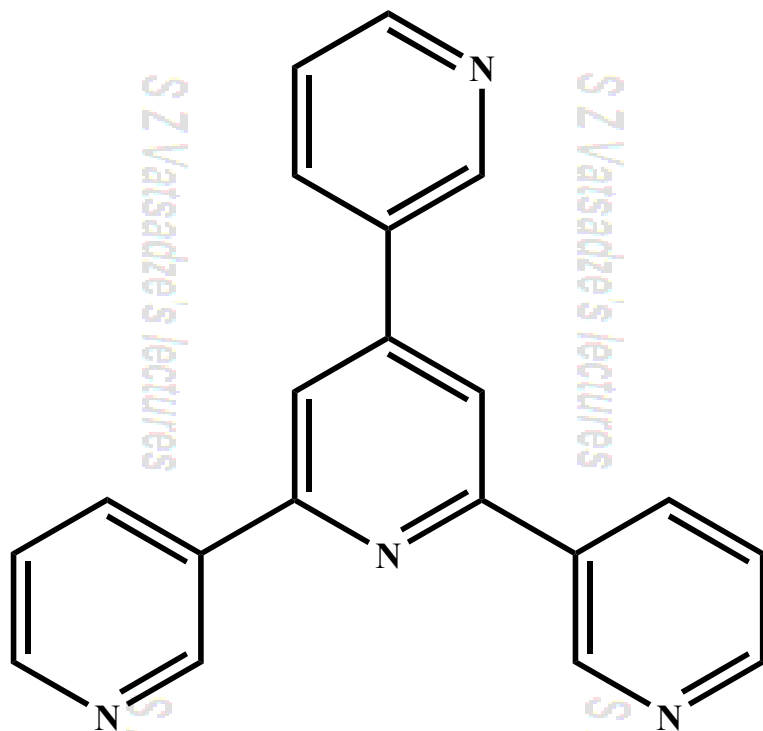
- Совмещение выполняемых фундаментальных и прикладных исследований и разработок с образовательным процессом для повышения качества подготовки молодых специалистов и специалистов высшей квалификации;
- Коммерциализация результатов исследований и разработок, их ориентация на потребности реального сектора экономики;
- Привлечение к исследованиям студентов, аспирантов и молодых специалистов.





Общие направления научной деятельности:

- - **фазовое поведение многокомпонентных и гетерогенных систем на основе СКФ;**
- - микроструктура и физико-химические свойства СКФ в свободном объеме и в пространственно-ограниченных системах;
- - **химические реакции с участием СКФ;**
- - синтез и модификация функциональных материалов в СКФ;
- - получение наночастиц и наноматериалов с помощью СКФ;
- - *получение новых биоматериалов и новых типов лекарств с помощью СКФ;*
- - процессы молекулярного разделения в СКФ;
- - **новые инженерные решения для лабораторных и технологических СКФ установок.**



MeCN



MeOH

coordination polymer gel

Устойчив неск. месяцев

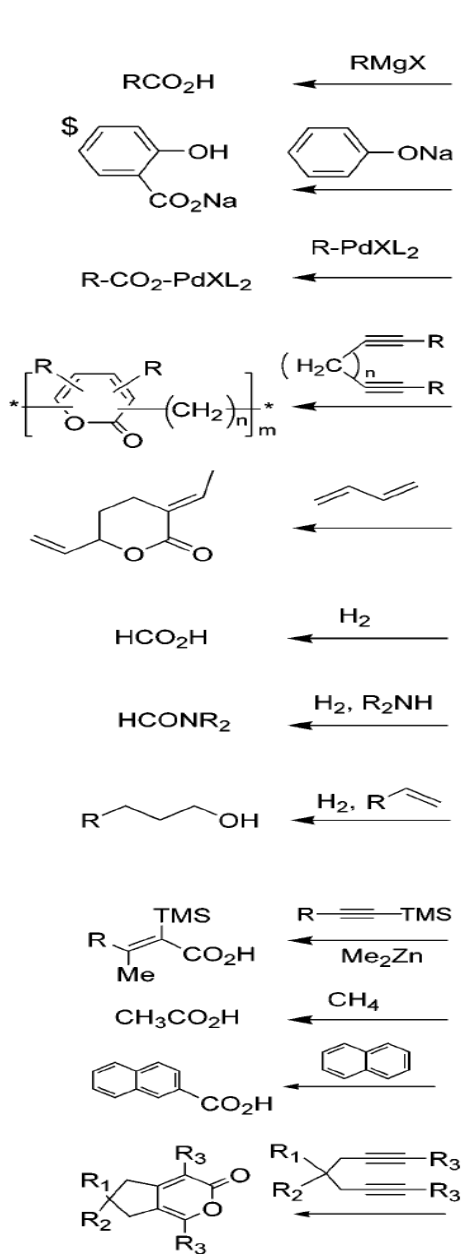
Изменяется после  
обработки ск-CO<sub>2</sub>

# Реакции с CO<sub>2</sub> – C<sub>1</sub> химия

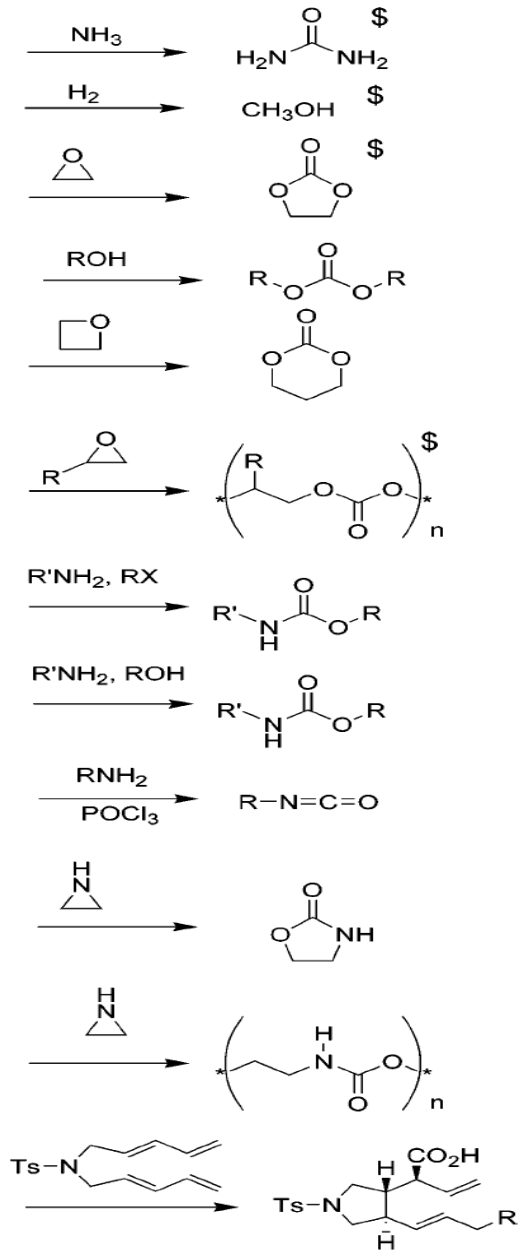


САХАРА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

САХАРА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ 7 С

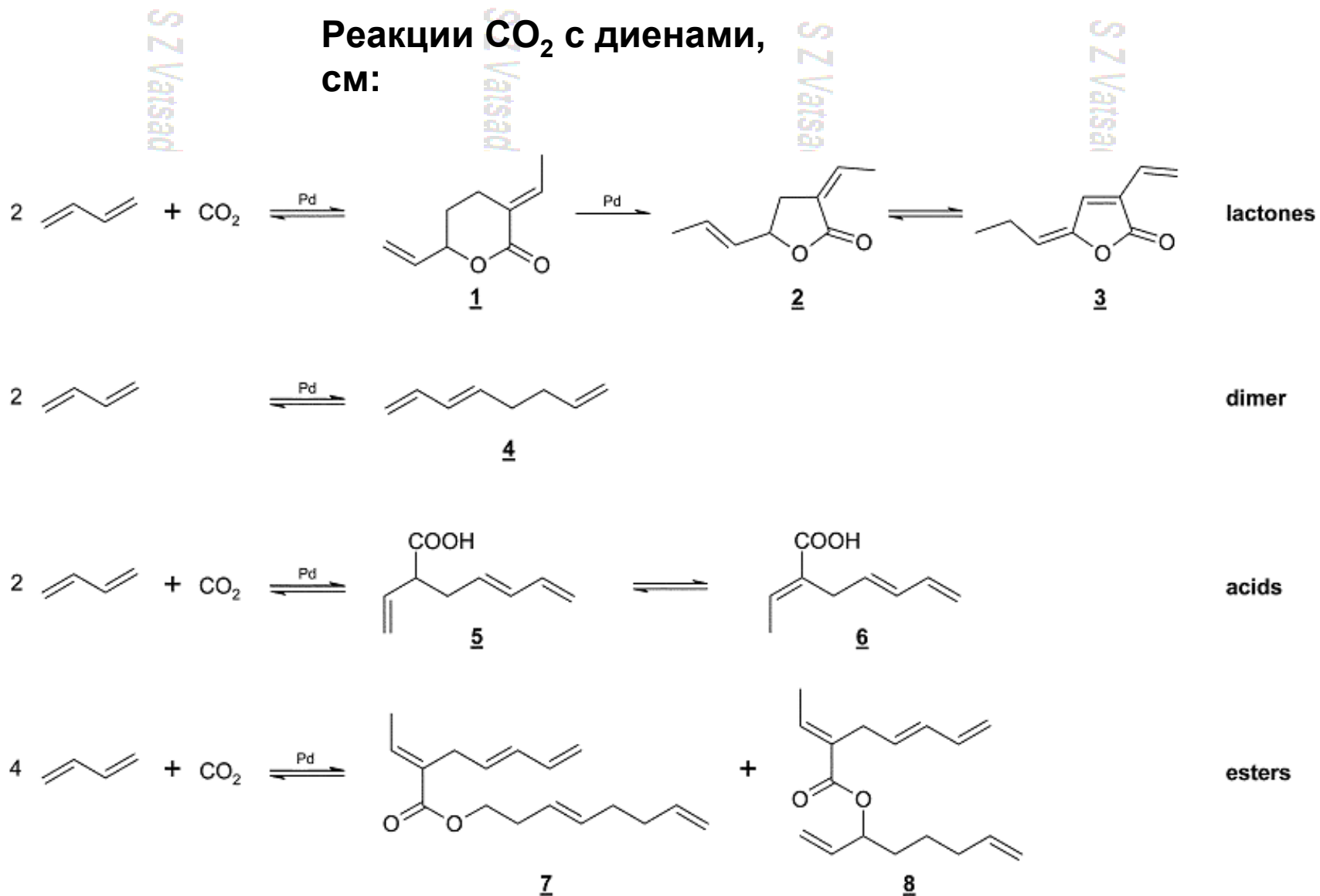


CO<sub>2</sub>



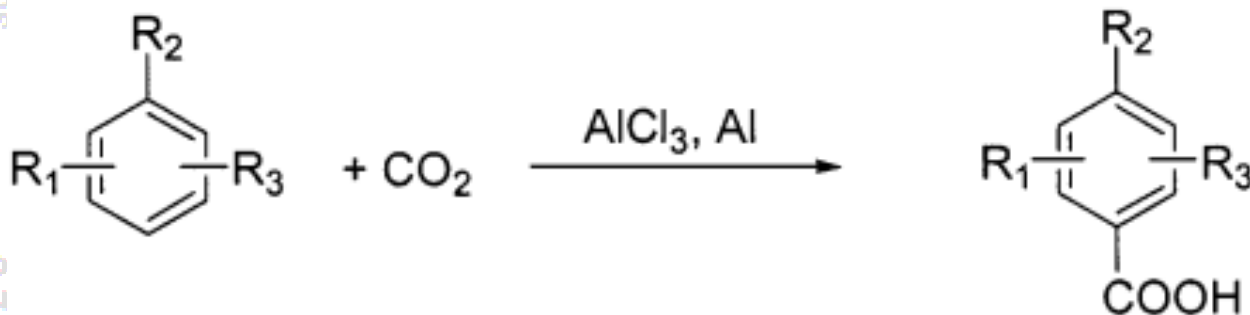


## Реакции CO<sub>2</sub> с диенами, см:



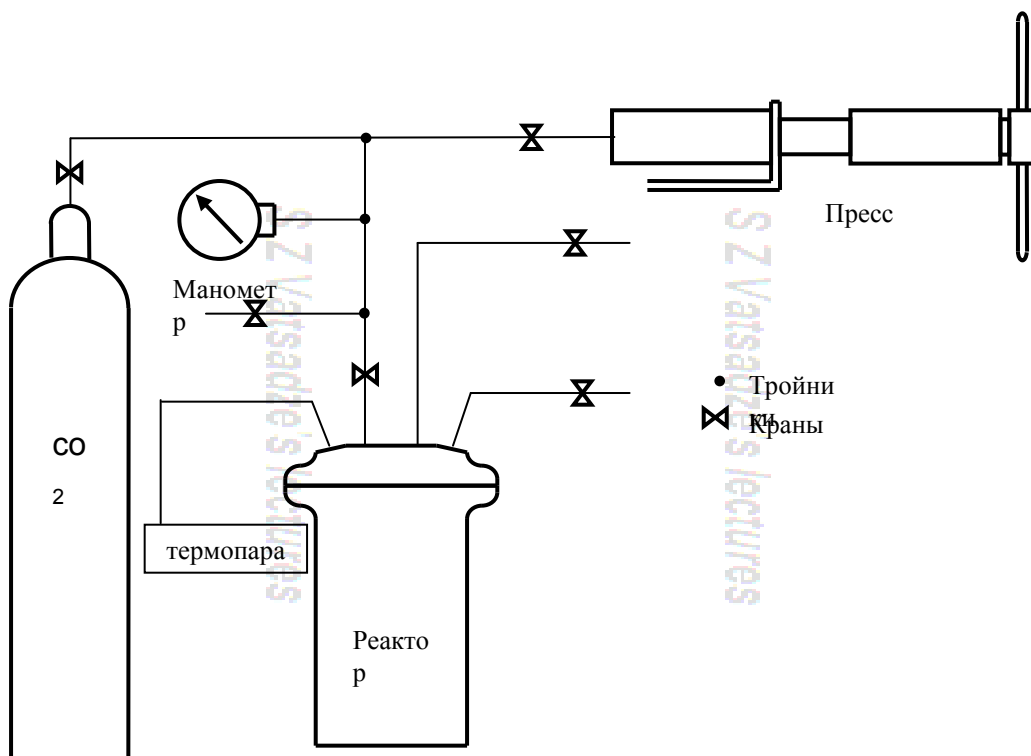
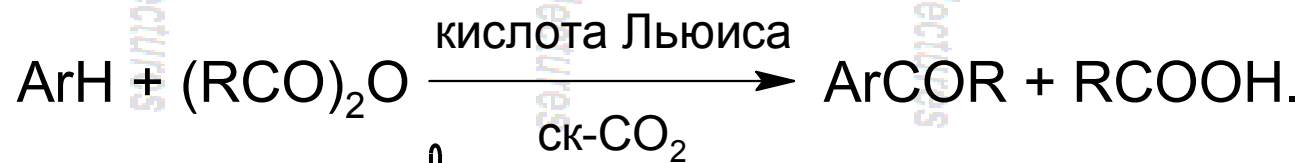


Карбоксилирование ароматических и гетероциклических соединений  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2$ , см:

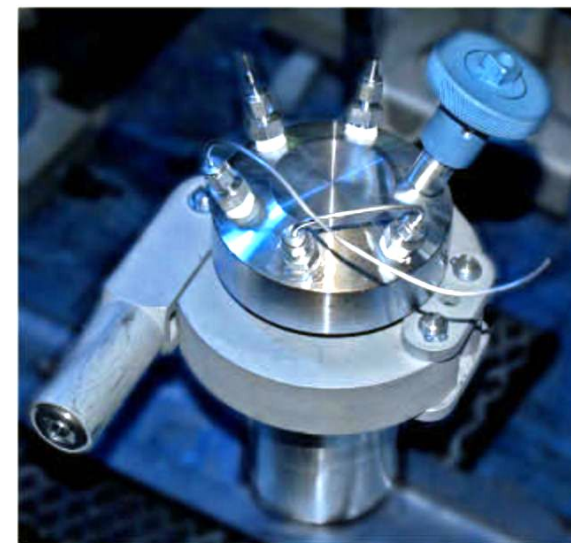


$\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{tC}_4\text{H}_9, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br},$   
 $\text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H}, \text{CH}_3$

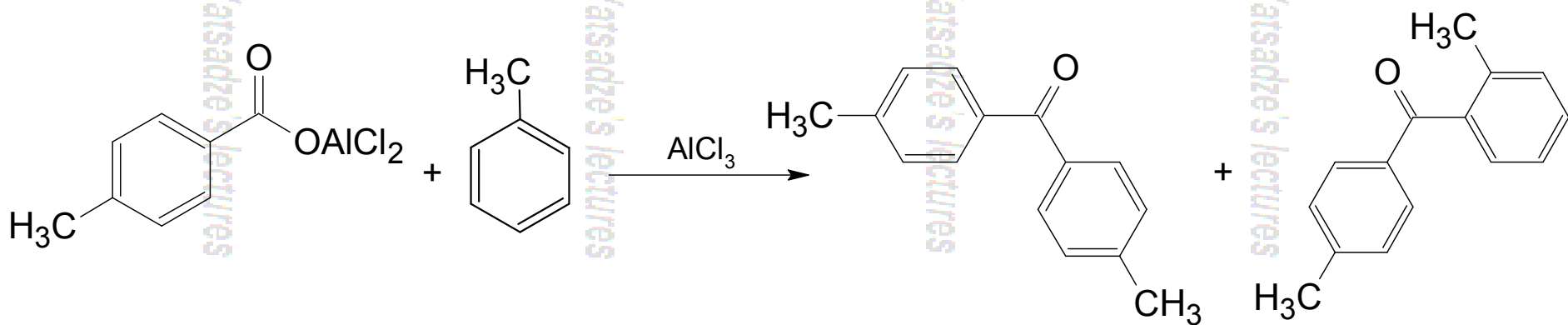
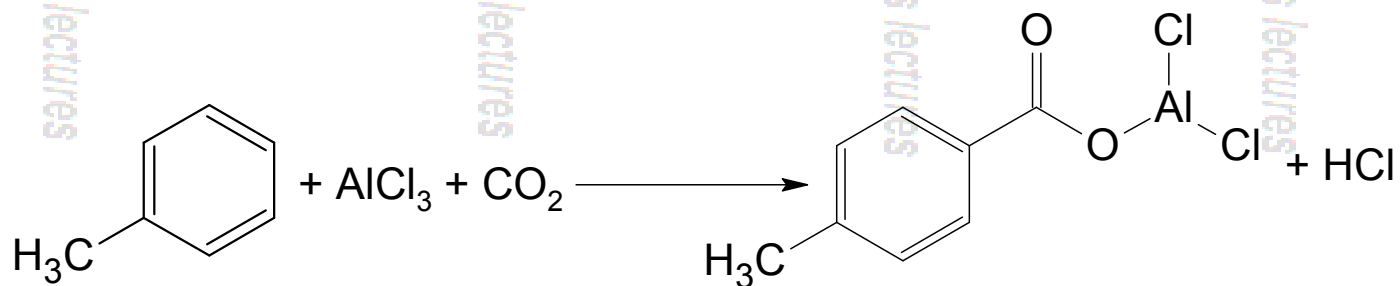
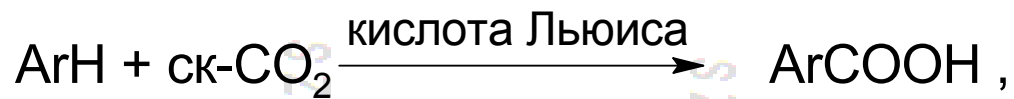
# Создание C-C связей



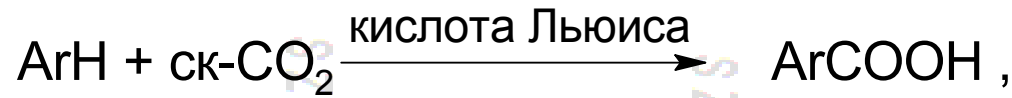
670



# Создание С-С связей



# Создание C-C связей



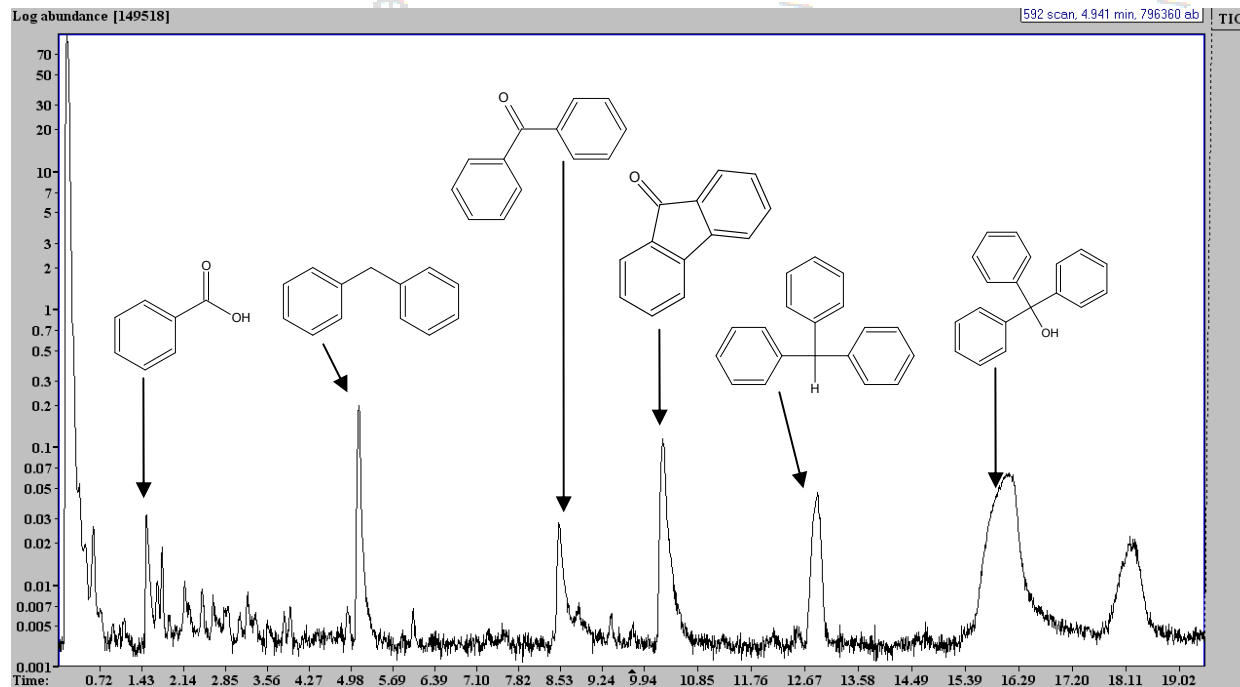
S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lecture

S Z Vatsadze's lectu

S Z Vatsadze's lectu

S Z Vatsadze's lectures







Многие реакции алкенов и алкинов, включая используемые в промышленности реакции карбонилирования, циклоприсоединения, метатезиса, полимеризации, окисления, гидрирования хорошо идут в среде суб- и ск- $\text{CO}_2$ . Диоксид углерода пригоден для проведения «базовых» реакций ароматических соединений, в том числе реакций электрофильного замещения и кросс-сочетания. При этом в некоторых реакциях  $\text{CO}_2$  может одновременно играть роль растворителя и реагента. Применение  $\text{CO}_2$  делает указанные процессы более экологически чистыми, позволяя избегать работы с токсичными и пожароопасными органическими растворителями. Используемые в реакциях катализаторы, благодаря их ограниченной растворимости в суб- и ск- $\text{CO}_2$ , как правило, можно легко отделить от продуктов и вводить в реакции многократно. Ряд процессов в среде  $\text{CO}_2$  удалось провести в наиболее эффективном проточном режиме.



<http://www.chem.msu.ru/rus/supercriticalfluids/welcome.html>