

О. И. ЛОМОВСКИЙ

# Преобразования в ТВЕРДОЙ фазе

ИННОВАЦИОННЫЕ  
ТЕХНОЛОГИИ МЕХАНОХИМИИ



Еще Аристотель писал, что твердые вещества не могут взаимодействовать друг с другом, поскольку их элементы не обладают подвижностью. И кажется, что справедливость этого высказывания подтверждается опытом всей нашей жизни. Но, по мере того как человечество приобретало технологические навыки (начиная от способов получения огня в первобытные времена), накапливались и факты, свидетельствующие о возможности протекания химических реакций в твердых телах при механическом или ином воздействии. Однако зарождение механохимии как науки относится лишь ко второй половине прошлого века

Из своего небольшого школьного опыта каждый знает, что провести реакцию между твердыми веществами легче всего, если их предварительно расплавить либо растворить. Все стандартные химические технологические процессы также проводятся через жидкую фазу, даже при получении твердого конечного продукта из твердого исходного сырья.

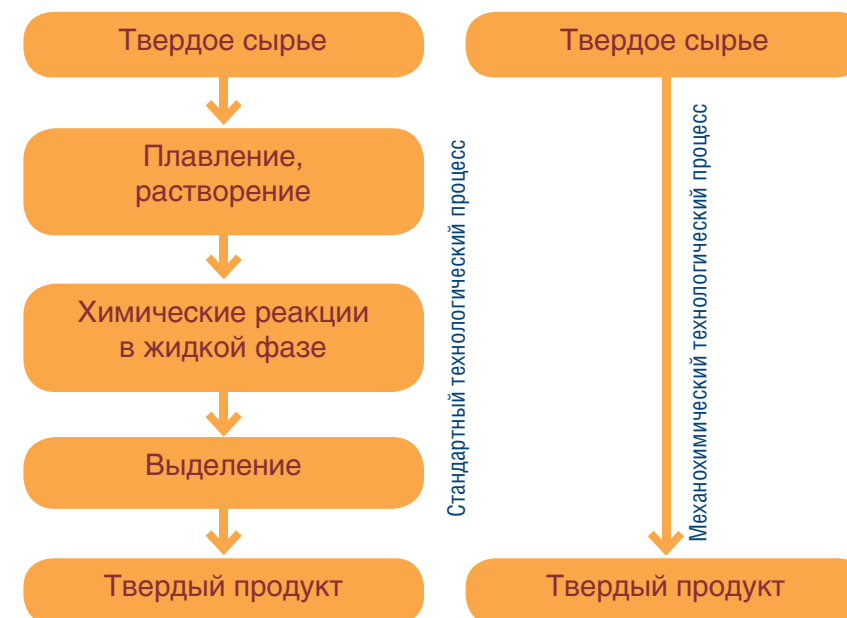
Все изменилось с появлением нового научного направления, зародившегося из физхимии и химии твердого тела, — механохимии. Оказалось, что под воздействием тепла, ионизирующей радиации или механического воздействия молекулы веществ, находящихся в твердой фазе, могут обмениваться энергией и взаимодействовать друг с другом, т.е. вступать в химические реакции. Благодаря технологическим приемам на основе твердотельных механохимических реакций сырье можно превратить в конечный порошковый продукт в одну стадию.

Преимущества такого подхода очевидны: сокращение технологического цикла, материальных и энергетических затрат, высокая экологичность производства. Конечно, перепрыгнуть часть стадий в технологической цепочке удастся не всегда, но все же основная механохимическая идея — объединить стадию измельчения, смешения и химического превращения — уже доказала свою состоятельность и перспективность на практике. В этом смысле показательны разработки Института химии твердого тела и механохимии СО РАН.

## Растительный Клондайк

Одной из самых «благодарных» областей приложения механохимических подходов оказалась переработка растительного сырья: уже сегодня здесь достигнуты впечатляющие результаты. Но сначала разберемся: что же представляют собой растения с точки зрения механохимии?

Растительное сырье является, как говорят ученые, *композитным* материалом: оно сложно структурировано и содержит много различных компонентов. Клетки высших сосудистых растений (например, злаковых) могут

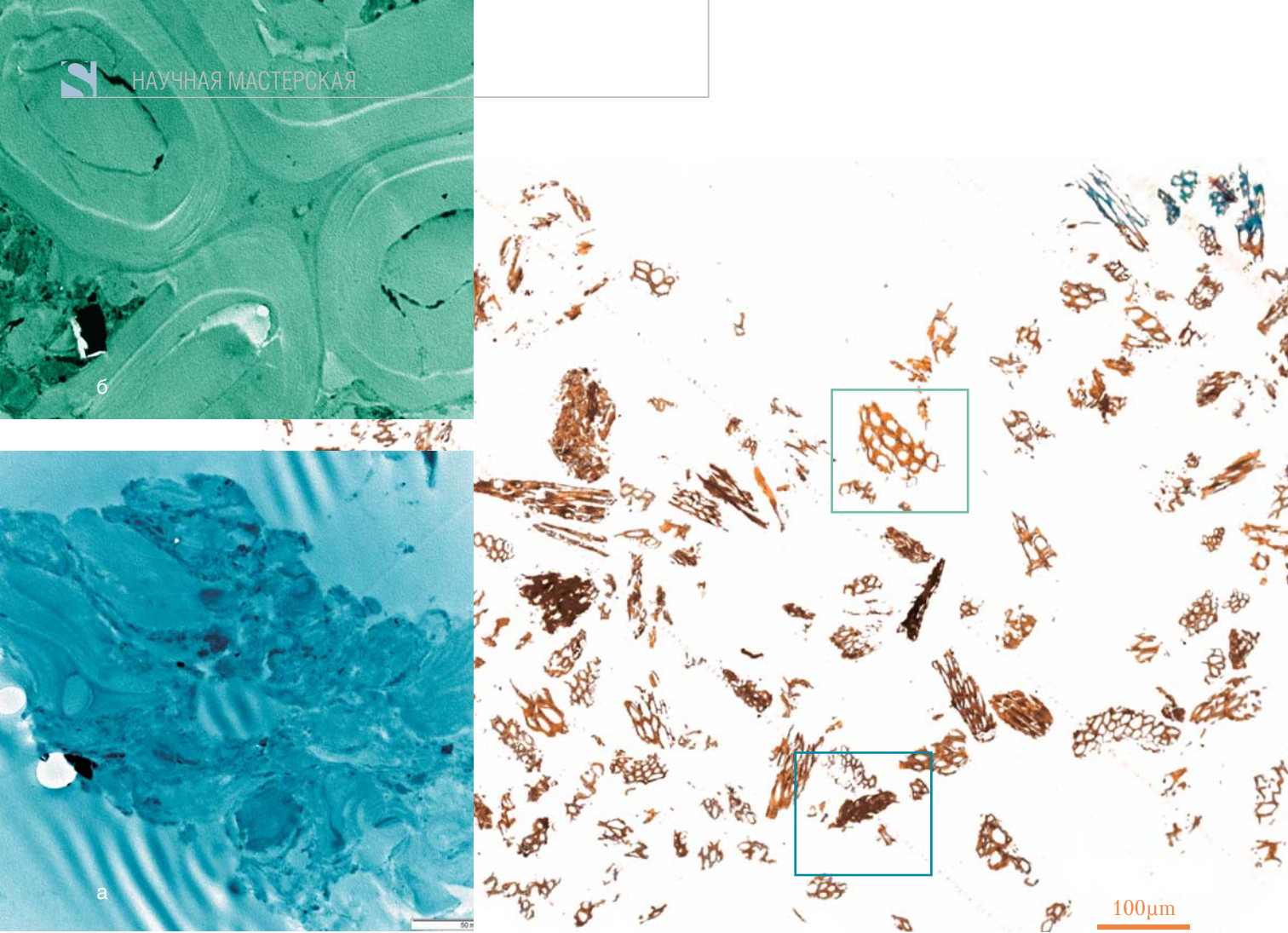


ЛОМОВСКИЙ Олег Иванович — доктор химических наук, профессор, заместитель директора и заведующий лабораторией Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск). Сфера научных интересов: химия растительного сырья, лекарственных растений. Автор и соавтор более 300 научных работ, в том числе 50 патентов

## Основная идея механохимических технологий — проведение реакций в твердой фазе, что укорачивает технологическую цепочку

быть как неодревесневшими, так и одревесневшими. В первом случае клеточные оболочки содержат только структурные углеводы — целлюлозу и гемицеллюлозу, поэтому легко сминаются при механической обработке. Одревесневшие клетки содержат еще и *лигнины* — сложные, химически устойчивые полимерные образования, придающие клеточной оболочке высокую прочность.

Различное механическое поведение частей композита можно использовать в целях обогащения и разделения растительного сырья на всем нужные структурные сахара целлюлозы и гемицеллюлозы (в сумме они составляют до 50–60% от сухого веса) и менее востребованные лигнины.



Клетки высших растений в отличие от животных, помимо клеточной мембраны, окружены также достаточно плотной клеточной стенкой, состоящей в основном из целлюлозы. Часть клеток (например, механических и проводящих тканей) одревесневает, т.е. в их клеточной стенке накапливаются лигнины. Одревеневшие клеточные оболочки по структуре подобны железобетону: микрофибриллы целлюлозы соответствуют арматуре, а лигнин, обладающий высокой прочностью на сжатие, — бетону. При обычной механической обработке неодревесневшие клетки с высоким содержанием целлюлозы легко сминаются (а), а лигнифицированные — нет (б).  
Световая микроскопия.  
Фото Е. Рябчиковой

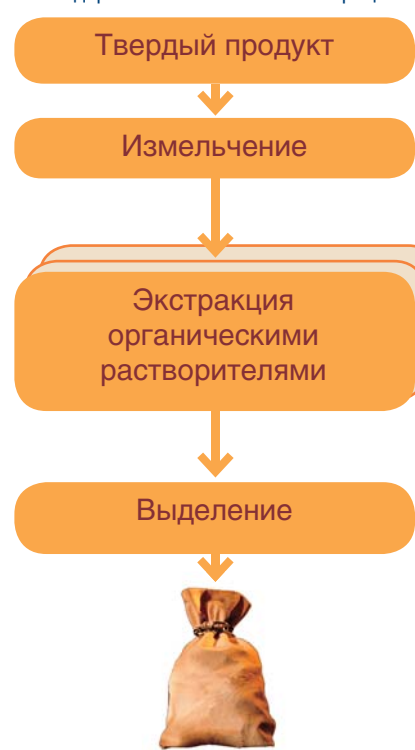
В списках американской программы «зеленой химии», в которую сейчас идут огромные государственные инвестиции, — тысячи полезных химических продуктов, которые можно получить из структурных углеводов растительного сырья. К тому же, заметьте, сырья возобновляемого! В нашей же стране растительным сырьем, с этой точки зрения, пока интересуются в основном разработчики технологий получения биотоплива.

Среди химических соединений, присутствующих в растительной клетке, особый интерес вызывают все же компоненты внутриклеточного пространства. К ним относятся все самые популярные биологически активные вещества — алкалоиды, органические кислоты, гликозиды и т.д. Именно в этой области во многом пересекаются интересы механохимиков и «традиционных» химиков. Поэтому особое внимание привлекают такие точки приложения механохимического подхода, где можно в максимальной степени использовать его преимущества.

В качестве примера можно привести переработку бедного сырья, которое экономически невыгодно перерабатывать обычными экстракционными методами. Задачи для исследователей в этой области носят более локальный характер: для их решения не требуется мощного механохимического оборудования; можно быстрее получить практический результат.

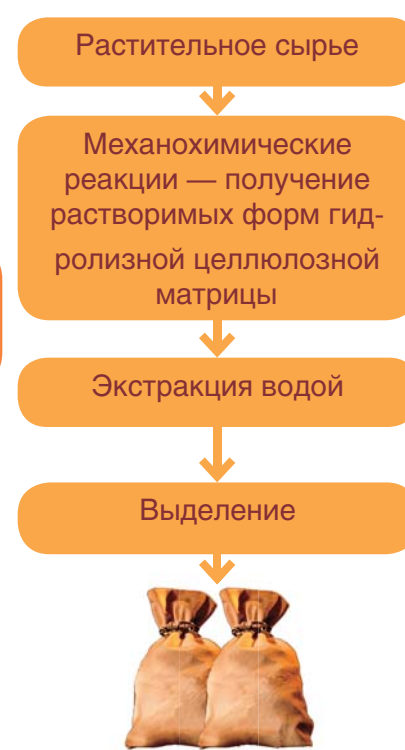
При традиционном способе получения внутриклеточных биологически активных веществ растительное сырье измельчают, заливают органическим растворителем, после ряда экстракционных обработок получают вытяжку,

Стандартный технологический процесс



Стандартный продукт

Механохимическая технология



Стандартный продукт

Новый продукт

Механохимический подход к получению из растительного сырья биологически активных веществ (алкалоидов, органических кислот, гликозидов, стероидов и др.) позволяет получать больше конечного продукта (а в некоторых случаях и более высокого качества) по сравнению со стандартным экстракционным методом

а затем выделяют из последней нужные компоненты (в случае необходимости — еще и очищают до фармацевтической чистоты). И хотя сегодня развиваются новые подходы к экстракции, стоимость полученных препаратов остается высокой.

Нужно отметить, что биологически активные вещества в растении существуют в разных химических формах. Например, органическая кислота может присутствовать не только в свободной форме, но и в виде соли, эфира, гликозида, а также быть связанной с практически нерастворимыми целлюлозой и лигнином. И если промывать сырье каким-то определенным растворителем, то из него будет экстрагироваться только форма, являющаяся растворимой при данных условиях. Все остальное пойдет в отход.

А теперь представьте, что все эти разновидности мы переведем в одну форму, которая экстрагируется наиболее успешно. Причем не органическим растворителем, а водой: как известно, растворимость в воде — непременное условие доступности вещества для живого организма. Другими словами, ценные компоненты ра-

стительного сырья заставляем вступить в химическую реакцию с твердым реагентом и получаем порошок, который содержит нужное биологически активное вещество в растворимом виде. Дальнейшая экстракция водой позволит не только получить продукта больше, чем при экстракции органическими растворителями, но в некоторых случаях и лучшего качества.

Если концентрация активного вещества в биологически доступном виде в порошковом продукте достаточно большая, то возникает простая мысль: зачем его вообще выделять? Для некоторых практических приложений несколько дополнительных граммов остаточного растительного сырья в продукте не имеют значения. Зато можно при небольших начальных затратах организовать производство, сертифицировать продукт и выйти на рынок. Поэтому в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН мы стали создавать разработки не для медицины, а для животноводства, ветеринарии, растениеводства, поскольку именно здесь наши технологии и продукты имеют шанс на реализацию в условиях современной России.

**Понятие «нанопомол» является скорее порождением околонуточного пиара, однако в некоторых случаях действительно удается изменять структуру клеточного вещества на наноуровне для повышения реакционной способности**



Исходные стенки растительных клеток



Клеточные стенки после механической обработки

## Технологические выгоды

Научной базой новых технологий ИХТТМ СО РАН стали исследования твердофазных механохимических реакций с получением растворимых в воде соединений – непочтатый край работы, судя по появляющимся в печати обзорам по так называемым «реакциям без растворителей». Специальными мельницами-активаторами для механохимических превращений ИХТТМ занимается уже почти 40 лет.

В технологической цепочке переработки растительного сырья первой стадией является измельчение. Повысить эффективность измельчения сырья означает не только сделать его более активным в любых последующих гетерогенных химических реакциях, но и получить возможность на имеющихся производственных мощностях и при тех же энергетических затратах производить больше конечного продукта.

Эффективность измельчения можно повысить, проведя предварительную химическую или биохимическую обработку так, чтобы нарушить связи между основными макроструктурными элементами, например между лигнином и гемицеллюлозой. Представьте себе многоэтажный панельный дом, у которого ржавчина съела межпанельные сварные соединения, — его без особых усилий можно сложить в стопку или растащить на куски.

В результате обработки в сырье возникают протяженные дефекты. В большинстве случаев удается совместить химическую обработку с механической тогда говорят о предварительной механохимической обработке. Тонкого измельчения достигают также путем подбора соответствующих условий механической обработки с учетом композитного характера строения исходного сырья.

Химикам твердого тела известно, что вещество для химической реакции мало измельчить — надо изменить его ультраструктуру за счет введения точечных и линейных дефектов. В отношении механических свойств такие дефекты работают примерно как перфорация в местах соединения почтовых марок. Что касается реакций, то химическое превращение — очень эффективный канал для сброса избыточной энергии, аккумулированной точечными и протяженными дефектами.



Клеточные стенки после механоферментативной обработки

В результате механохимической обработки растительного сырья одревесневшие клеточные стенки толщиной около 1 мк идут трещинами и разрушаются, образуя фрагменты, размеры которых лежат в нанодиапазоне. Ультратонкий поперечный срез сосудистых элементов стебля ржи. Просвечивающая электронная микроскопия. Фото Е. Рябчиковой



Исследования в области механохимии растительного сырья принесли нам немало приятных сюрпризов. В частности, оказалось, что процесс механической обработки не всегда нужно доводить до фазы конечного продукта. Часто можно обойтись без лишних затрат механической энергии и остановиться на стадии формирования так называемого *механокомпозиата*, состоящего из хорошо перемешанных частиц растительного сырья и твердого реагента размером в десятки-сотни нанометров. В такой смеси высоко-реакционных компонентов химические реакции могут происходить очень быстро.

Благодаря оригинальным технологическим разработкам во многих случаях нам удалось в 1,5–2,0 раза повысить выход продукта по сравнению с обычными экстракционными методами. Более того, иногда можно повысить и селективность выхода, ведь при экстракции выделяются все растворимые вещества без разбору, а при механохимической обработке основная часть продукта формируется в результате определенной химической реакции.

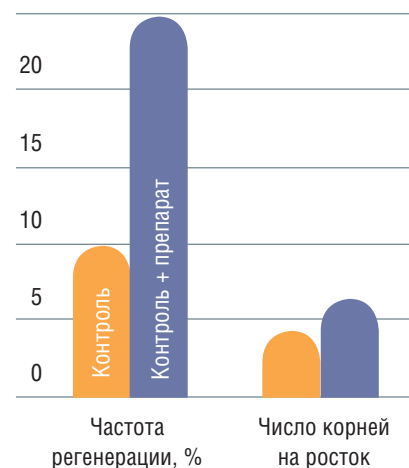
Основные узлы пилотной линии для механохимической переработки растительного сырья (мощность 100 кг/ч): мельница-активатор и сепаратор для обогащения сырья. Разработка ИХТТМ СО РАН (Новосибирск)

Кроме того, иногда удается получать и более активные компоненты. Например, при анализе масс-спектров механохимического продукта, содержащего тритерпеновые кислоты, выяснилось, что в отличие от стандартного продукта в нем дополнительно присутствуют кислоты не с одной, а с двумя карбоксильными группами. Такие более растворимые и биологически активные компоненты при обычной экстракции остаются в отходах.

## Допинг для поросят

С помощью механохимического подхода в ИХТТМ СО РАН удалось получить много перспективных препаратов. Например, экологически чистые заменители кормовых антибиотиков. Последние запрещены в европейском сельском хозяйстве, потому что продукты их метаболизма через мясо попадают в организм человека и приводят к нежелательным последствиям.

Заменителями антибиотиков служат *маннаноолигосахаридные препараты*, которые получают из клеточных стенок микроорганизмов (дрожжей и грибов). Эти вещества взаимодействуют с болезнетворными инфекционными агентами, не давая им закрепиться на стенках пищеварительного тракта. Созданные по этому принципу препараты пока завозятся в нашу страну из США. Однако на домашних птицах уже начаты испытания созданных в ИХТТМ СО РАН препаратов с высокой концентрацией доступных маннаноолигосахаридов.



Механохимические препараты на основе тритерпеновых кислот, полученные из хвойных деревьев, ускоряют регенерацию клеточной ткани и активируют морфогенез. На фото — экспериментальное растение рапса, выращенное из клеточной культуры с использованием биологически активного препарата из пихты в качестве регулятора роста

растворимую форму с помощью галлокатехинов зеленого чая. Мы участвуем в большой программе Московского правительства по обеспечению столичного рынка сертифицированными антиоксидантными препаратами.

Для чего еще нужен растворимый кремний? Есть данные, что механическая прочность костей и яичной скорлупы, содержащих соответственно фосфаты и карбонат кальция, зависит также от присутствия в них кремния. Поэтому препараты растворимого кремния перспективны для профилактики остеопороза, особенно опасного в пожилом возрасте. Актуальной задачей стало повышение прочности скорлупы яиц — это уменьшает бой в полностью механизированном современном птицеводстве.

## Плоды кооперации

Удивительно, но особо интересные механохимические идеи возникают при сотрудничестве со специалистами, казалось бы, далеких направлений.

Так, благодаря ученым из Института общей и экспериментальной биологии СО РАН (Улан-Удэ) удалось обнаружить такую абсолютно непознанную область, как технология изготовления лекарственных препаратов древней тибетской медицины. Выяснилось, что древние фармацевты использовали некоторые механохимические подходы, особенно при изготовлении лекарств из металлов. Удивительным для исследователей стал результат воспроизведения технологии из трактата тысячелетней давности, когда был получен твердый препарат серебра, над которым в растворе сохранялась «буферная» концентрация серебра 1 мг/л (именно такая концентрация рекомендуется для медицинского использования).

На сегодняшний день основным нашим партнером в развитии механохимии растительного сырья (конкретно — торфа) является Институт химии нефти СО РАН (Томск).

Россия особенно богата месторождениями торфа, в которых содержится до 40% и более гуминовых веществ, образующихся из отмерших частей растений, — основы плодородия почвы. Гуминовые вещества представляют собой сложные гетерополимерные макромолекулы, содержащие ряд ценных компонентов различной химической природы — полифенольных, полисахаридных, липидных... Основная наша цель — их оттуда селективно извлечь и нужным образом модифицировать. Совместно с ИХН СО РАН нам удалось подобрать селективные механохимические реакции, позволяющие отделить различные части гуминового вещества,

и создать оригинальные технологии производства из торфа гуминовых препаратов нового поколения.

Институты СО РАН в настоящее время участвуют в проекте «Механохимическая разборка гетерополимерных макромолекул — технология ближайшего будущего», по результатам которого планируется создание ряда предприятий по переработке торфа.

Новые механохимические препараты настолько эффективны и экономически выгодны, что, казалось бы, им прямая дорога в производство. Но здесь возникает проблема сертификации. Например, при разработке всем нужного дешевого аналога растворимого аспирина большая часть выделенных нам средств пошла в качестве платы за утверждение фармацевтической статьи — разрешения на использование препарата в лечебной практике. Чтобы довести до практики фармацевтический препарат, требуется примерно 15 лет и несколько миллионов долларов. Реалистам приходится переходить на разработку компонентов функционального питания, пищевых добавок. Это те же миллионы, но уже в рублях.

Вообще, наши ученые и производственники не всегда понимают, какой объем инвестиций нужен, чтобы перевести лабораторную технологию на промышленные рельсы. На основе собственного опыта можем оценить примерные затраты: на научно-исследовательскую часть — до 1 млн долларов; около 10 млн долларов требуется специализированной проектирующей фирме; и, наконец, 100 млн долларов — средняя стоимость самого работающего завода. Без участия государства или крупных частных инвесторов профинансировать всю цепочку невозможно. А вот на первом этапе академические институты вполне могут поучаствовать.

К сожалению, здесь возникают другие, политико-экономические, проблемы. Серьезный инвестор может пойти на такой финансовый вклад в российскую разработку, однако обычно не намерен сохранять права на интеллектуальную собственность за академической организацией. Вопросы взаимодействия академической науки с частным бизнесом остаются до сих пор неурегулированными, что отнюдь не способствует внедрению результатов фундаментальных исследований в практику.

### Литература

- Ломовский О. И., Болдырев В. В. Механохимия в решении экологических задач: аналитический обзор. — Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006. — 211 с. Сер. Экология. Вып. 79.
- Королев К. Г., Ломовский О. И., Рожанская О. А., Васильев В. Г. Механохимическое получение водорастворимых форм тритерпеновых кислот // Химия природных соединений. — 2003. — № 39, вып. 4. — С. 295–300.
- Иванов А. А., Юдина Н. В., Рожанская О. А., Ломовский О. И. Состав и биологическая активность продуктов механохимической активации торфа // Агрохимия. — 2008. — № 6. — С. 34–39.
- Ломовский О. И. Прикладная механохимия: Фармацевтика и медицинская промышленность // Периодический сборник научных трудов «Обработка дисперсных материалов и сред». — 2001. — Вып. 11. — С. 81–100.
- Boldyrev V. V., Tkachova K. Mechanochemistry of solids: Past, Present, and Prospects // J. materials synthesis and processing. — 2000. — N. 8. — P. 121–132.

Автор и редакция благодарят к. х. н. К. Г. Королева (ИХТТМ СО РАН) и д. х. н. Е. И. Рябчикову (ГНЦ ВБ «Вектор») за помощь в подготовке публикации

Те же тритерпеновые кислоты, получаемые из хвойных пород деревьев, можно использовать вместо очень дорогих регуляторов роста растений. Проверка эффективности порошковых препаратов с тритерпеновыми кислотами была подтверждена в Российской Академии сельскохозяйственных наук как на клеточных культурах, так и на экспериментальных делянках. Доказано, что при их применении увеличивается всхожесть семян, ускоряется рост и заметно увеличивается продуктивность растений.

Интересная история связана с так называемыми фитостероидами. В свое время злые языки на Западе говорили, что успехи в советском спорте во многом обусловлены хорошим знанием химии этих фитогормонов, которые не ловились допинг-контролем. Из чего их делают? В Сибири растет в диком виде и возделывается в культуре растение маралий корень. Корень этого растения, входящий в рецептуру известных напитков «Байкал» и «Саяны», содержит фитостероиды. Они же содержатся, хотя и в меньших количествах, и в надземной части растения, однако выделять их из «вершков» стандартным методом невыгодно. Зато механохимический продукт получается таким дешевым, что его можно использовать не только в бодибилдинге, но и для кормления свиней, у которых ускоряется рост и улучшаются многие другие показатели.

Соединения схожего действия можно получить и из отходов сельскохозяйственного производства. Так, в шелухе проса находится большое количество фитостеринов. Однако использовать шелуху как кормовую добавку бесполезно — фитостерины в пищеварительном тракте животного не усваиваются. А в механохимическом продукте они переходят в растворимый комплекс. Эффективность препарата была проверена на свиньях, куропатках, домашней птице (на одной из крупнейших в Новосибирской области Кочневской птицефабрике). Результат — рост привесов до 20%!

Но основной механохимической «темой» в области биодобавок является для нас разработка технологии антиоксидантных препаратов, содержащих растворимые хелатированные формы кремния. Препарат получают из рисовой шелухи: находящийся там диоксид кремния переводится в

**Чтобы перевести лабораторные технологии на промышленные рельсы, требуются инвестиции в размере более 100 млн долларов**