

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Fine Chemical Technologies

- | Теоретические основы химической технологии
- | Химия и технология органических веществ
- | Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- | Биохимия и биотехнология
- | Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- | Химия и технология неорганических материалов
- | Аналитические методы в химии и химической технологии
- | Математические методы и информационные системы в химической технологии



18(6)

2023



ISSN 2410-6593 (Print)
ISSN 2686-7575 (Online)

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Fine
Chemical
Technologies

- | Теоретические основы химической технологии
- | Химия и технология органических веществ
- | Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- | Биохимия и биотехнология
- | Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- | Химия и технология неорганических материалов
- | Аналитические методы в химии и химической технологии
- | Математические методы и информационные системы в химической технологии

Тонкие химические технологии =
Fine Chemical Technologies
Том 18, № 6, 2023

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =
Fine Chemical Technologies
Vol. 18, No. 6, 2023

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6>
www.finechem-mirea.ru

<https://doi.org/10.32362/2410-6593>

**Тонкие химические технологии =
Fine Chemical Technologies
2023, том 18, № 6**

Научно-технический рецензируемый журнал «Тонкие химические технологии» освещает современные достижения фундаментальных и прикладных исследований в области тонких химических технологий, включая теоретические основы химической технологии, химию и технологию лекарственных препаратов и биологически активных соединений, органических веществ и неорганических материалов, биохимию и биотехнологию, синтез и переработку полимеров и композитов на их основе, аналитические и математические методы и информационные системы в химии и химической технологии.

Учредитель и издатель

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»
119454, РФ, Москва, пр-т Вернадского, д. 78.

Периодичность: один раз в два месяца.

Журнал основан в 2006 году. До 2015 года издавался под названием «Вестник МИТХТ» (ISSN 1819-1487).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов ВАК РФ.

Индексируется:

SCOPUS, DOAJ, Chemical Abstracts,
РИНЦ (Science Index), RSCI,
Ulrich's International Periodicals Directory

Главный редактор:

Тимошенко Андрей Всеволодович – д.т.н., к.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 56576076700, ResearcherID Y-8709-2018, <https://orcid.org/0000-0002-6511-7440>, timoshenko@mirea.ru

Заместитель главного редактора:

Фомичёв Валерий Вячеславович – д.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 57196028937, <http://orcid.org/0000-0003-4840-0655>, fomichev@mirea.ru

Выпускающий редактор:

Дураков Сергей Алексеевич – к.х.н., доцент, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация, Scopus Author ID 57194217518, ResearcherID AAS-6578-2020, <http://orcid.org/0000-0003-4842-3283>, durakov@mirea.ru

Редакция:

Зав. редакцией к.т.н. Г.Д. Середина
Научные редакторы д.х.н., проф. Т.М. Буслаева
д.х.н., проф. А.А. Ищенко
д.т.н., проф. А.В. Марков
д.х.н., проф. Ю.П. Мирошников
д.х.н., проф. В.А. Тверской
Компьютерная верстка Л.Г. Семерня
119571, Москва, пр. Вернадского, 86, оф. Л-119.
Тел.: +7 (499) 600-80-80 (#31288)
E-mail: seredina@mirea.ru

Регистрационный номер и дата принятия решения о регистрации СМИ: ПИ № ФС 77-74580 от 14.12.2018 г. СМИ зарегистрировано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Индекс по Объединенному каталогу «Пресса России»: 36924

**ISSN 2410-6593 (Print)
ISSN 2686-7575 (Online)**

**Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =
Fine Chemical Technologies
2023, Vol. 18, No. 6**

The peer-reviewed scientific and technical journal Fine Chemical Technologies highlights the modern achievements of fundamental and applied research in the field of fine chemical technologies, including theoretical bases of chemical technology, chemistry and technology of medicinal compounds and biologically active substances, organic substances and inorganic materials, biochemistry and biotechnology, synthesis and processing of polymers and polymeric composites, analytical and mathematical methods and information systems in chemistry and chemical technology.

Founder and Publisher

Federal State Budget
Educational Institution of Higher Education
“MIREA – Russian Technological University”
78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.
Publication frequency: bimonthly.
The journal was founded in 2006. The name was Vestnik MITHHT until 2015 (ISSN 1819-1487).

The journal is included into the List of peer-reviewed science press of the State Commission for Academic Degrees and Titles of the Russian Federation.

The journal is indexed:

SCOPUS, DOAJ, Chemical Abstracts, Science Index, RSCI,
Ulrich's International Periodicals Directory

Editor-in-Chief:

Andrey V. Timoshenko – Dr. Sci. (Eng.), Cand. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 56576076700, ResearcherID Y-8709-2018, <https://orcid.org/0000-0002-6511-7440>, timoshenko@mirea.ru

Deputy Editor-in-Chief:

Valery V. Fomichev – Dr. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 57196028937, <http://orcid.org/0000-0003-4840-0655>, fomichev@mirea.ru

Executive Editor:

Sergey A. Durakov – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation, Scopus Author ID 57194217518, ResearcherID AAS-6578-2020, <http://orcid.org/0000-0003-4842-3283>, durakov@mirea.ru

Editorial staff:

Managing Editor Cand. Sci. (Eng.) Galina D. Seredina
Science editors Dr. Sci. (Chem.), Prof. Tatyana M. Buslaeva
Dr. Sci. (Chem.), Prof. Anatolii A. Ischenko
Dr. Sci. (Eng.), Prof. Anatolii V. Markov
Dr. Sci. (Chem.), Prof. Yuri P. Miroshnikov
Dr. Sci. (Chem.), Prof. Vladimir A. Tverskiy
Desktop publishing Larisa G. Semernya
86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russian Federation.
Phone: +7 (499) 600-80-80 (#31288)
E-mail: seredina@mirea.ru

The registration number ПИ № ФС 77-74580 was issued in December 14, 2018 by the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology, and Mass Media of Russia

The subscription index of *Pressa Rossii*: 36924

Редакционная коллегия

Блохин Андрей Викторович – д.х.н., профессор Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь. Scopus Author ID 7101971167, ResearcherID AAF-8122-2019, <https://orcid.org/0000-0003-4778-5872>, blokhin@bsu.by.

Верёвкин Сергей Петрович – д.т.н., профессор Университета г. Росток, Росток, Германия. Scopus Author ID 7006607848, ResearcherID G-3243-2011, <https://orcid.org/0000-0002-0957-5594>, Sergey.verevkin@uni-rostock.de.

Жижин Константин Юрьевич – член-корр. Российской академии наук (РАН), д.х.н., профессор, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013, <http://orcid.org/0000-0002-4475-124X>, kyuzhizhin@igic.ras.ru.

Иванов Игорь Владимирович – д.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 34770109800, ResearcherID I-5606-2016, <http://orcid.org/0000-0003-0543-2067>, ivanov_i@mirea.ru.

Кардона Карлос Ариэль – PhD, профессор Национального университета Колумбии, Манисалес, Колумбия. Scopus Author ID 7004278560, <http://orcid.org/0000-0002-0237-2313>, ccardonaal@unal.edu.co.

Койфман Оскар Иосифович – академик РАН, д.х.н., профессор, президент Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Российская Федерация. Scopus Author ID 6602070468, ResearcherID R-1020-2016, <http://orcid.org/0000-0002-1764-0819>, president@isuct.ru.

Крут'ко Эльвира Тихоновна – д.т.н., профессор Белорусского государственного технологического университета, Минск, Беларусь. Scopus Author ID 6602297257, ela_krutko@mail.ru.

Мирошников Анатолий Иванович – академик РАН, д.х.н., профессор, Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, член Президиума РАН, председатель Президиума Пушкинского научного центра РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 7006592304, ResearcherID G-5017-2017, aiv@ibch.ru.

Музафаров Азиз Мансурович – академик РАН, д.х.н., профессор, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 7004472780, ResearcherID G-1644-2011, <https://orcid.org/0000-0002-3050-3253>, aziz@ineos.ac.ru.

Editorial Board

Andrey V. Blokhin – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Belarusian State University, Minsk, Belarus. Scopus Author ID 7101971167, ResearcherID AAF-8122-2019, <https://orcid.org/0000-0003-4778-5872>, blokhin@bsu.by.

Sergey P. Verevkin – Dr. Sci. (Eng.), Professor, University of Rostock, Rostock, Germany. Scopus Author ID 7006607848, ResearcherID G-3243-2011, <https://orcid.org/0000-0002-0957-5594>, Sergey.verevkin@uni-rostock.de.

Konstantin Yu. Zhizhin – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Dr. Sci. (Chem.), Professor, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013, <http://orcid.org/0000-0002-4475-124X>, kyuzhizhin@igic.ras.ru.

Igor V. Ivanov – Dr. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 34770109800, ResearcherID I-5606-2016, <http://orcid.org/0000-0003-0543-2067>, ivanov_i@mirea.ru.

Carlos A. Cardona – PhD (Eng.), Professor, National University of Columbia, Manizales, Colombia. Scopus Author ID 7004278560, <http://orcid.org/0000-0002-0237-2313>, ccardonaal@unal.edu.co.

Oskar I. Koifman – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, President of the Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russian Federation. Scopus Author ID 6602070468, ResearcherID R-1020-2016, <http://orcid.org/0000-0002-1764-0819>, president@isuct.ru.

Elvira T. Krut'ko – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus. Scopus Author ID 6602297257, ela_krutko@mail.ru.

Anatolii I. Miroshnikov – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, M.M. Shemyakin and Yu.A. Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry of the RAS, Member of the Presidium of the RAS, Chairman of the Presidium of the RAS Pushchino Research Center, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 7006592304, ResearcherID G-5017-2017, aiv@ibch.ru.

Aziz M. Muzafarov – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 7004472780, ResearcherID G-1644-2011, <https://orcid.org/0000-0002-3050-3253>, aziz@ineos.ac.ru.

Новаков Иван Александрович – академик РАН, д.х.н., профессор, президент Волгоградского государственного технического университета, Волгоград, Российская Федерация.
Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, <http://orcid.org/0000-0002-0980-6591>, president@vstu.ru.

Озерин Александр Никифорович – член-корр. РАН, д.х.н., профессор, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Российская Федерация.
Scopus Author ID 7006188944, ResearcherID J-1866-2018, <https://orcid.org/0000-0001-7505-6090>, ozerin@ispm.ru.

Пакканен Тапани – PhD, профессор, Департамент химии, Университет Восточной Финляндии, Йоенсуу, Финляндия.
Scopus Author ID 7102310323, tapani.pakkanen@uef.fi.

Помбейро Армандо – академик Академии наук Лиссабона, PhD, профессор, президент Центра структурной химии Высшего технического института университета Лиссабона, Португалия.
Scopus Author ID 7006067269, ResearcherID I-5945-2012, <https://orcid.org/0000-0001-8323-888X>, pombeiro@ist.utl.pt.

Пышный Дмитрий Владимирович – член-корр. РАН, д.х.н., профессор, Институт химической биологии и фундаментальной медицины Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Российская Федерация.
Scopus Author ID 7006677629, ResearcherID F-4729-2013, <https://orcid.org/0000-0002-2587-3719>, pyshnyi@niboch.nsc.ru.

Сигов Александр Сергеевич – академик РАН, д.ф.-м.н., профессор, президент МИРЭА – Российского технологического университета, Москва, Российская Федерация.
Scopus Author ID 35557510600, ResearcherID L-4103-2017, sigov@mirea.ru.

Тойкка Александр Матвеевич – д.х.н., профессор, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация.
Scopus Author ID 6603464176, Researcher ID A-5698-2010, <http://orcid.org/0000-0002-1863-5528>, a.toikka@spbu.ru.

Трохимчук Анджей – д.х.н., профессор, Химический факультет Вроцлавского политехнического университета, Вроцлав, Польша.
Scopus Author ID 7003604847, andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl.

Тсivadze Аслан Юсупович – академик РАН, д.х.н., профессор, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Российская Федерация.
Scopus Author ID 7004245066, ResearcherID G-7422-2014, tsiv@phyche.ac.ru.

Ivan A. Novakov – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, President of the Volgograd State Technical University, Volgograd, Russian Federation.
Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, <http://orcid.org/0000-0002-0980-6591>, president@vstu.ru.

Alexander N. Ozerin – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the RAS, Moscow, Russian Federation.
Scopus Author ID 7006188944, ResearcherID J-1866-2018, <https://orcid.org/0000-0001-7505-6090>, ozerin@ispm.ru.

Tapani A. Pakkanen – PhD, Professor, Department of Chemistry, University of Eastern Finland, Joensuu, Finland.
Scopus Author ID 7102310323, tapani.pakkanen@uef.fi.

Armando J.L. Pombeiro – Academician at the Academy of Sciences of Lisbon, PhD, Professor, President of the Center for Structural Chemistry of the Higher Technical Institute of the University of Lisbon, Lisbon, Portugal.
Scopus Author ID 7006067269, ResearcherID I-5945-2012, <https://orcid.org/0000-0001-8323-888X>, pombeiro@ist.utl.pt.

Dmitrii V. Pyshnyi – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Chemical Biology and Fundamental Medicine, Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russian Federation.
Scopus Author ID 7006677629, ResearcherID F-4729-2013, <https://orcid.org/0000-0002-2587-3719>, pyshnyi@niboch.nsc.ru.

Alexander S. Sigov – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Phys. and Math.), Professor, President of MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation.
Scopus Author ID 35557510600, ResearcherID L-4103-2017, sigov@mirea.ru.

Alexander M. Toikka – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, St. Petersburg, Russian Federation.
Scopus Author ID 6603464176, ResearcherID A-5698-2010, <http://orcid.org/0000-0002-1863-5528>, a.toikka@spbu.ru.

Andrzej W. Trochimczuk – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wrocław, Poland.
Scopus Author ID 7003604847, andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl.

Aslan Yu. Tsivadze – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russian Federation.
Scopus Author ID 7004245066, ResearcherID G-7422-2014, tsiv@phyche.ac.ru.

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

**Химия и технология
органических веществ**

*Курганова Е.А., Фролов А.С., Канаев С.А.,
Кошель Г.Н., Петухов А.А., Рыбина Г.В.,
Плахтинский В.В., Кабанова В.С., Смурова А.А.* **505**
Эпоксидирование циклогексена
гидропероксидом циклогексила

*Степанов Г.О., Родионова Н.Н.,
Константинов Р.Р., Субботин К.А.* **517**
Влияние добавления в маточный раствор
технологически обработанных антител
к интерферону-гамма на структурные
особенности выращиваемых из этого
раствора кристаллов триглицинсульфата

**Синтез и переработка полимеров
и композитов на их основе**

*Михайлова С.Т., Резниченко С.В.,
Красников Е.А., Цыганков П.Ю.,
Меньшутина Н.В., Симонов-Емельянов И.Д.* **534**
Исследование набухания каучуков различной
химической природы в сверхкритическом
диоксиде углерода

**Chemistry and Technology
of Organic Substances**

*Kurganova E.A., Frolov A.S., Kanaev S.A.,
Koshel G.N., Petukhov A.A., Rybina G.V.,
Plakhtinskii V.V., Kabanova V.S., Smurova A.A.* **505**
Epoxidation of cyclohexene
with cyclohexyl hydroperoxide

*Stepanov G.O., Rodionova N.N.,
Konstantinov R.R., Subbotin K.A.* **517**
Effect of adding technologically processed
antibodies to interferon-gamma
into a parent solution on the structural
features of triglycine sulfate crystals
grown from this solution

**Synthesis and Processing of Polymers
and Polymeric Composites**

*Mikhailova S.T., Reznichenko S.V.,
Krasnikov E.A., Tsygankov P.Yu.,
Menshutina N.V., Simonov-Emel'yanov I.D.* **534**
Swelling of rubbers of different
chemical natures in supercritical
carbon dioxide

*Романов С.В., Ботвинова О.А., Тимаков Е.А.,
Ращупкина Д.А., Панов Ю.Т.*

Медленные полимочевинные композиции
с высокими эксплуатационными свойствами

549

**Химия и технология
неорганических материалов**

*Абсалан Я., Алабада Р., Разави М.Р.,
Голизадех М., Авраменко О.В., Бычкова И.Н.,
Ковальчукова О.В.*

«Зеленый» метод синтеза наночастиц
оксида кобальта(II,III) с улучшенной
поверхностной активностью

559

Дьяченко А.Н.

Исследование процесса фторирования
титаномагнетитового концентрата
дифторидом аммония

572

*Савинкина Е.В., Караваяев И.А., Беттельс Е.К.,
Бузанов Г.А., Кубасов А.С.*

Координационные соединения нитратов
индия, гадолиния и эрбия с низким
содержанием мочевины

583

*Romanov S.V., Botvinova O.A., Timakov E.A.,
Rashchupkina D.A., Panov Yu.T.*

High-performance slow-curing
polyurea compositions

**Chemistry and Technology
of Inorganic Materials**

*Absalan Ya., Alabada R., Razavi M.R.,
Gholizadeh M., Avramenko O.V., Bychkova I.N.,
Kovalchukova O.V.*

A green synthetic method
for cobalt(II,III) oxide nanoparticles
with high surface activity

D'yachenko A.N.

Fluorination of titanomagnetite
concentrate with ammonium
bifluoride

*Savinkina E.V., Karavaev I.A., Bettels E.K.,
Buzanov G.A., Kubasov A.S.*

Coordination compounds of indium,
gadolinium, and erbium nitrates
with low urea content

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-505-516>

УДК 547.592/.595:547-311



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Эпоксидирование циклогексена гидропероксидом
циклогексила**

**Е.А. Курганова^{1,✉}, А.С. Фролов¹, С.А. Канаев², Г.Н. Кошель¹, А.А. Петухов³,
Г.В. Рыбина¹, В.В. Плахтинский¹, В.С. Кабанова¹, А.А. Смурова¹**

¹Ярославский государственный технический университет, Ярославль, 150023 Россия

²КуйбышевАзот, Тольятти, 445007 Россия

³Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: kurganovaeva@yustu.ru

Аннотация

Цели. Исследование закономерностей процесса совместного получения эпоксициклогексана, циклогексанола, циклогексанона реакцией эпоксидирования циклогексена гидропероксидом циклогексила в присутствии катализатора — парамолибдата аммония. Разрабатываемый процесс является альтернативой способу синтеза циклогексанола и циклогексанона щелочно-каталитическим разложением гидропероксида циклогексила.

Методы. Определение качественного и количественного анализа полученных промежуточных и целевых соединений осуществлялось с применением газожидкостной хроматографии на аппаратно-программном комплексе «Хроматек-Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором, инфракрасной спектроскопией на приборе

ИК Фурье RX-1. Содержание гидропероксида в продуктах окисления проводилось с использованием йодометрического титрования, а содержание карбоновых кислот — титриметрическим методом на основе реакции нейтрализации.

Результаты. Экспериментально обоснован метод получения циклогексанола и циклогексанона совместно с эпоксициклогексаном реакцией эпоксидирования циклогексена гидропероксидом циклогексила, содержащимся в продуктах высокотемпературного жидкофазного окисления циклогексана. Исследовано влияние различных технологических параметров на процесс жидкофазного окисления циклогексана до гидропероксида. Определены условия проведения данной реакции, обеспечивающие достижение содержания гидропероксида циклогексила 1.5 мас. % в продуктах окисления. Изучены закономерности реакции эпоксидирования синтезированного гидропероксида циклогексила с циклогексеном в присутствии парамолибдата аммония в качестве катализатора.

Выводы. Эпоксидированием циклогексена гидропероксидом циклогексила получен эпоксициклогексан с выходом 80–90% при конверсии гидропероксида циклогексана 85%.

Ключевые слова: циклогексен, циклогексан, гидропероксид циклогексила, циклогексанон, циклогексанол, жидкофазное окисление, эпоксидирование

Для цитирования: Курганова Е.А., Фролов А.С., Канаев С.А., Кошель Г.Н., Петухов А.А., Рыбина Г.В., Плахтинский В.В., Кабанова В.С., Смурова А.А. Эпоксидирование циклогексена гидропероксидом циклогексила. *Тонкие химические технологии.* 2023;18(6):505–516. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-505-516>

RESEARCH ARTICLE

Epoxidation of cyclohexene with cyclohexyl hydroperoxide

Ekaterina A. Kurganova^{1,✉}, Aleksandr S. Frolov¹, Sergei A. Kanaev², Georgiy N. Koshel¹, Aleksandr A. Petukhov³, Galina V. Rybina¹, Vladimir V. Plakhtinskii¹, Viktoriya S. Kabanova¹, Alina A. Smurova¹

¹Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, 150023 Russia

²KuibyshevAzot, Togliatti, 445007 Russia

³Kazan National Research Technological University, Kazan, 420015 Russia

✉Corresponding author, e-mail: kurganovaea@ystu.ru

Abstract

Objectives. To investigate the regularities of the process of joint production of epoxy cyclohexane, cyclohexanol, and cyclohexanone using the cyclohexene epoxidation reaction with cyclohexyl hydroperoxide in the presence of an ammonium paramolybdate catalyst, representing an alternative to the method of cyclohexanol and cyclohexanone synthesis by alkaline catalytic decomposition of cyclohexyl hydroperoxide.

Methods. The qualitative and quantitative analysis of the obtained intermediate and target compounds was determined using modern physicochemical research methods: gas-liquid chromatography using the Chromatec-Crystal 5000.2 hardware and software complex with a flame ionization detector and infrared spectroscopy on an RX-1 infrared Fourier spectrometer. The content of hydroperoxide in the oxidation products was determined using iodometric titration, while the carboxylic acid content was determined by the titrimetric method based on the neutralization reaction.

Results. The presented method for obtaining cyclohexanol and cyclohexanone together with epoxy cyclohexane by the reaction of cyclohexene epoxidation with cyclohexyl hydroperoxide containing cyclohexane in the products of high-temperature liquid-phase oxidation is experimentally substantiated. The influence of various technological parameters on the process of liquid-phase oxidation of cyclohexane to hydroperoxide is described. The conditions for carrying out this reaction are determined to ensure the achievement of a content of cyclohexyl hydroperoxide of 1.5 wt % in the products of oxidation. The regularities of the epoxidation reaction of the synthesized cyclohexyl hydroperoxide with cyclohexene in the presence of an ammonium paramolybdate catalyst are analyzed.

Conclusions. Epoxidation of cyclohexene with cyclohexyl hydroperoxide produced epoxy cyclohexane at a yield of 80–90% and a conversion of cyclohexane hydroperoxide of 85%.

Keywords: cyclohexene, cyclohexane, cyclohexyl hydroperoxide, cyclohexanone, cyclohexanol, liquid phase oxidation, epoxidation

For citation: Kurganova E.A., Frolov A.S., Kanaev S.A., Koshel G.N., Petukhov A.A., Rybina G.V., Plakhtinskii V.V., Kabanova V.S., Smurova A.A. Epoxidation of cyclohexene with cyclohexyl hydroperoxide. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(6):505–516. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-505-516>

ВВЕДЕНИЕ

Селективное окисление циклогексана до циклогексанона и циклогексанола является ключевой стадией процесса получения полиамидов — найлона-6 и найлона-6,6, мировое производство которых достигает более 6 млн. т. в год.

В промышленных условиях как в России, так и за рубежом, реализовано два способа получения циклогексанола и циклогексанона. Одностадийный метод синтеза данных соединений базируется на каталитическом жидкофазном окислении циклогексана кислородом воздуха при температуре 150–170 °С до конверсии циклогексана 5–7% и селективности образования циклогексанона и циклогексанола 70–75% в присутствии кобальт-содержащих катализаторов [1].

Двухстадийный метод получения циклогексанона и циклогексанола включает в себя автокаталитическое жидкофазное окисление циклогексана до гидропероксида циклогексила с содержанием 3–5 мас. % и последующее гомогенно-каталитическое разложение гидропероксида циклогексила до целевых продуктов в щелочной среде в присутствии солей кобальта [2]. Научные основы химии и технологии этого метода получения циклогексанона и циклогексанола разработаны в Научно-исследовательском и проектном институте азотной промышленности и продуктов органического синтеза (ОАО «ГИАП», Россия) В.В. Липесом с сотрудниками в восьмидесятых годах прошлого столетия [3–4].

Отличительной особенностью этого процесса является более высокая селективность образования целевых продуктов (97–99%) при конверсии гидропероксида циклогексила 94–96%. Существенными недостатками данного метода окисления циклогексана является образование большого количества щелочных стоков в результате нейтрализации кислот, содержащихся в продуктах окисления, а также безвозвратная потеря (до 50%) кислорода, содержащегося в гидропероксидном фрагменте.

Устранить указанные недостатки, а следовательно, повысить экономическую и технологическую эффективность этого направления получения циклогексанола и циклогексанона можно, заменив щелочно-каталитическое расщепление гидропероксида циклогексила реакцией эпоксициклирования гидропероксидом олефиновых углеводородов, среди которых наибольший интерес представляет циклогексен (см. схему).

В результате реакции эпоксициклирования наряду с циклогексанолом и циклогексаноном образуется эпоксициклогексан, который может быть выделен из продуктов реакции и использован для производства эпоксидных смол и фотореактивных полимеров, пестицидных акарицидов, поверхностно-активных веществ и резиновых добавок [5–7]. Перспективное использование эпоксида циклогексана заключается и в его энантиоселективном превращении в хиральный 1,2-аминоциклогексанол или 1,2-диаминоциклогексан, которые одновременно являются

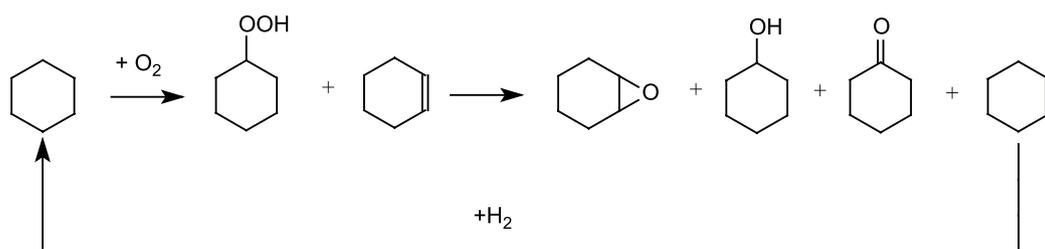


Схема. Реакция эпоксидирования циклогексена гидропероксидом.

Scheme. Reaction of cyclohexene epoxidation with hydroperoxide.

универсальными строительными блоками для приготовления природных и синтетических биологически активных молекул, таких как аминокислоты [8, 9]. Эпоксид можно использовать как таковой, так и превращать его в циклогексанол или циклогексанон для последующей переработки в адипиновую кислоту или ϵ -капролактан [10–12]. Непрореагировавший циклогексен может быть гидрирован до циклогексана и направлен на окисление.

Целью настоящей работы является изучение закономерностей реакции эпоксидирования циклогексена гидропероксидом циклогексана.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

При выполнении настоящего исследования были использованы следующие реактивы: циклогексанол (х.ч., ТУ-2632-185-44493179-2017) и циклогексан (х.ч., ТУ 2631-204-44493179-2016) фирмы «ЭКОС-1» (Россия), серная кислота (х.ч., ГОСТ 4204-77¹) фирмы «Сигма Тек» (Россия), аммоний молибденовокислый четырехводный (х.ч., ГОСТ 3765-78²) фирмы «Химсинтез» (Россия), пропиленгликоль (ТУ 2632-146-44493179-11) фирмы «ЭКОС-1» (Россия), уксусная кислота (х.ч., ГОСТ 61-75³) и калий йодистый (х.ч., ГОСТ 4232-74⁴)

¹ ГОСТ 4204-77. Государственный стандарт Союза ССР. Реактивы. Кислота серная. Технические условия. Москва: Стандартиформ; 2006. [GOST 4204-77. State Standard of the USSR. Reagents. Sulphuric acid. Specifications. Moscow: Standartinform; 2006.]

² ГОСТ 3765-78. Государственный стандарт Союза ССР. Реактивы. Аммоний молибденовокислый. Технические условия. Москва: ИПК Издательство стандартов; 1998. [GOST 3765-78. State Standard of the USSR. Reagents. Ammonium molybdate acid. Specifications. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov; 1998.]

³ ГОСТ 61-75. Межгосударственный стандарт. Реактивы. Уксусная кислота. Технические условия. Москва: Стандартиформ; 2006. [GOST 61-75. Interstate Standard. Reagents. Acetic acid. Specifications. Moscow: Standartinform; 2006.]

⁴ ГОСТ 4232-74. Межгосударственный стандарт. Реактивы. Калий йодистый. Технические условия. Москва: Стандартиформ; 2006. [GOST 4232-74. Interstate Standard. Reagents. Potassium iodide. Specifications. Moscow: Standartinform; 2006.]

фирмы «Спектр Хим» (Россия), гипосульфит натрия (ч.д.а., ГОСТ 27068-86⁵) фирмы «Уралхиминвест» (Россия), гидроксид натрия (ч.д.а., ГОСТ 4328-77⁶) фирмы «Каустик» (Россия), фенолфталеин (ч.д.а., ТУ 6-09-5360-88) фирмы «Спектр Хим» (Россия).

Основным методом анализа реакционной массы являлась газожидкостная хроматография (ГЖХ), проводимая на хроматографе «Хроматек-Кристалл 5000.2» (СКБ Хроматек, Россия) с пламенно-ионизационным детектором. Колонка капиллярная СК-5, длиной 30 м, диаметром 0.32 мм, заполнена 5% фенил/95% диметилполисилоксаном. Газ-носитель — азот, расход 2 см³/мин. Программированный подъем температуры — от 80 до 200 °С со скоростью 8 °С/мин.

Идентификация полученных соединений проводилась методом инфракрасной (ИК) спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Spectrum RX-1 (PerkinElmer, США). Математическая обработка спектров проводилась при помощи программы IBM Spectrum Scale, v.5.0.1, предоставленной фирмой PerkinElmer. Спектры записывались в области 4000–400 см⁻¹ в виде микрослоя между стеклами из бромиды калия и в кювете с толщиной слоя $d = 0.0011$ см; кювета выполнена из бромиды калия.

Содержание гидропероксида в продуктах окисления определяли методом йодометрического титрования [13], основанном на восстановлении гидропероксида йодидом калия в кислой среде. Количество йода, выделившееся в результате реакции, оттитровывали раствором тиосульфата натрия.

Содержание карбоновых кислот, образующихся наряду с гидропероксидом в процессе окисления циклогексана, определяли титриметрическим методом, основанным на нейтрализации водного

⁵ ГОСТ 27068-86. Межгосударственный стандарт. Реактивы. Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) 5-водный. Технические условия. Москва: ИПК Издательство стандартов. 1987. [GOST 27068-86. Interstate Standard. Reagents. Sodium thiosulphate, 5-aqueous. Specifications. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov; 1998.]

⁶ ГОСТ 4328-77. Межгосударственный стандарт. Реактивы. Натрия гидроксид. Технические условия. Москва: ИПК Издательство стандартов. 1978. [GOST 4328-77. Interstate Standard. Reagents. Sodium hydroxide. Specifications. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov; 1978.]

экстракта, полученного из определенной массы органического слоя, раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора фенолфталеина, по методике, предоставленной ПАО «КуйбышевАзот», Россия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклогексен был получен по реакции дегидратации циклогексанола в присутствии концентрированной серной кислоты при температуре 110–120 °С в течение 1.5 ч. Процесс проводили в колбе Вюрца, помещенной в глицериновую баню и снабженной холодильником Вейгеля–Либиха. Образующиеся в ходе реакции вода и циклогексен, испаряясь, конденсировались в прямом холодильнике и были собраны в приемнике. Целевой продукт был выделен из реакционной массы методом вакуумной ректификации при температуре 83–85 °С и остаточном давлении 0.8–0.9 атм. Выход циклогексена составил около 80%; структура была подтверждена методом ГЖК и ИК-спектроскопии. На ИК-спектре синтезированного циклогексена наблюдаются характеристические полосы валентных колебаний С–Н-связей 3022 и 2925 см⁻¹. Наличие С=C-связи в структуре подтверждается полосой 1652.93 см⁻¹. Деформационные колебания –СН₂-связи характеризуются полосами 1446.15 и 1437.73 см⁻¹.

Жидкофазное окисление циклогексана до гидропероксида кислородом воздуха при давлении в системе 25 атм проводили в стальном реакторе установки для окисления сжиженных углеводородных газов (УОСУГ) (рис. 1) по методике [14, 15], при температуре 160–170 °С, моделируя при этом условия высокотемпературного окисления циклогексана ПАО «КуйбышевАзот».

Полученный гидропероксид циклогексила, содержание которого в продуктах окисления составило примерно 1.5 мас. %, был сконцентрирован методом вакуумной ректификации при температуре 65–70 °С и остаточном давлении 0.15–0.2 атм до 5 мас. % и затем использован для дальнейших исследований.

Эпоксицирование циклогексена гидропероксидом циклогексила было осуществлено на установке проточно-замкнутого типа (рис. 2), имеющейся на базе кафедры «Общая и физическая химия» Ярославского государственного технического университета. В стеклянный реактор емкостью 10 см³ загружали смесь, содержащую рассчитанные количества укрепленного оксида циклогексана с содержанием гидропероксида 5 мас. %, циклогексен и катализатор. Подавали воздух при атмосферном давлении, процесс вели при заданной температуре и непрерывном перемешивании [16].

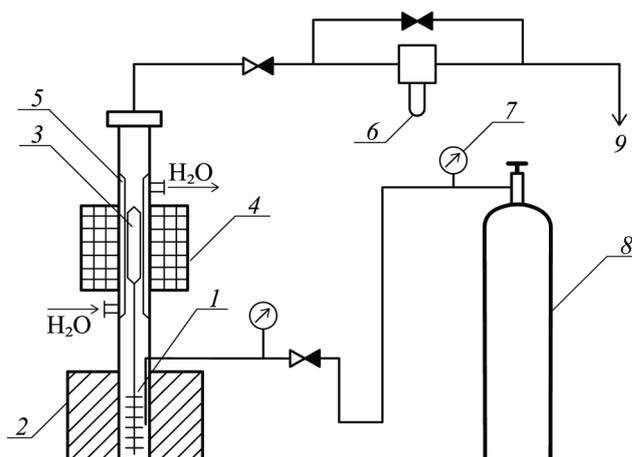


Рис. 1. Принципиальная схема установки окисления углеводородов под давлением (УОСУГ) [14, 15]: (1) автоклав; (2) электропечь; (3) магнитная мешалка; (4) электромагнит; (5) холодильник; (6) реометр; (7) редуктор; (8) баллон со сжатым воздухом; (9) сброс; ►◄ – вентиль регулировочный.

Fig. 1. Scheme of a setup for the oxidation of liquefied hydrocarbon gases [14, 15]: (1) autoclave; (2) electric furnace; (3) magnetic stirrer; (4) electromagnet; (5) fridge; (6) rheometer; (7) reducer; (8) compressed air cylinder; (9) air discharge; ►◄ adjusting valve.

В качестве катализатора процесса эпоксицирования циклогексена гидропероксидом циклогексила был использован парамolibдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, предварительно растворенный в пропиленгликоле. Процесс осуществлялся по методике, описанной в работе [17], в круглодонной четырехгорлой колбе на 150 мл с электрообогревом, снабженной обратным холодильником, термометром, мешалкой и барботером для продувки реакционной смеси воздухом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на большой массив информации, касающейся закономерностей эпоксицирования олефинов гидропероксидами, данные применительно к процессу эпоксицирования циклогексена гидропероксидом циклогексила в научно-технической литературе практически отсутствуют.

Исключение составляет информация о том, что эпоксицированием циклогексена гидропероксидом циклогексила при конверсии последнего 60–65% на гетерогенном Ti/Si катализаторе при температуре 80 °С удастся синтезировать циклогексанол и циклогексанон совместно с эпоксициклогексаном [18, 19]. Ограниченное количество научных исследований и публикаций по указанной выше проблеме связано прежде всего с трудностями получения

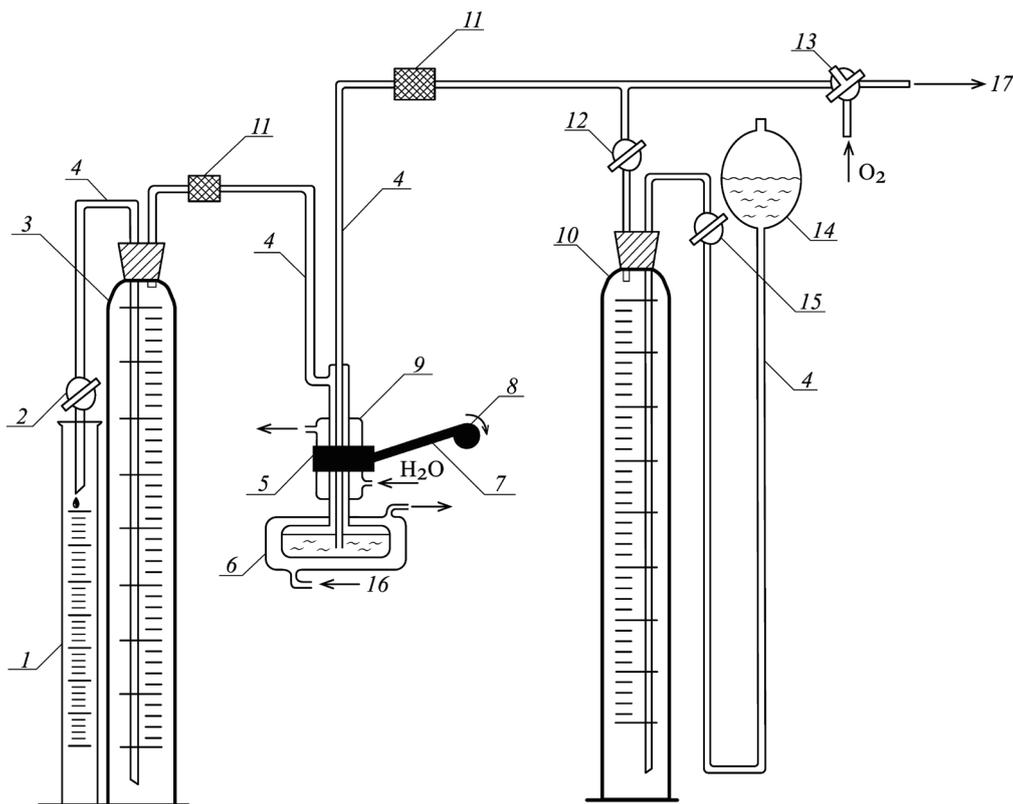


Рис. 2. Схема установки для изучения реакции эпоксидирования циклогексена гидропероксидом циклогексила [16]: (1) мерный цилиндр; (2), (12), (15) краны; (3), (10) газовые бюретки; (4) соединительный шланг; (5) держатель для реактора; (6) реактор; (7) шатун; (8) шкив электродвигателя; (9) холодильник; (11) хлор-кальциевая трубка; (13) трехходовой кран; (14) напорная склянка; (16) термостат; (17) вакуумная установка.

Fig. 2. Scheme of the setup for cyclohexene epoxidation with cyclohexyl hydroperoxide [16]:

(1) measuring cylinder; (2), (12), (15) valves; (3), (10) gas burettes; (4) connecting hose; (5) reactor holder; (6) reactor; (7) connecting rod; (8) electric motor pulley; (9) fridge; (11) calcium chloride tube; (13) three-way cock; (14) pressure bottle; (16) thermostat; (17) vacuum setup.

гидропероксида циклогексана, а также крайне низкой его стабильностью при хранении и транспортировке.

Изучению закономерностей эпоксидирования циклогексена с использованием гидропероксида циклогексила предшествовало исследование условий высокотемпературного окисления циклогексана до гидропероксида циклогексила, его концентрирование и наработка в укрупненных количествах. Эта задача была решена путем проведения жидкофазного окисления циклогексана в условиях, максимально приближенных к условиям осуществления этого процесса на ПАО «Куйбышев.Азот».

Изучение влияния температуры и продолжительности реакции на процесс образования гидропероксида циклогексила (табл. 1) показало, что при температуре 160 °С с увеличением продолжительности процесса от 20 до 40 мин содержание гидропероксида циклогексила повышается незначительно; при этом содержание карбоновых кислот, образующихся наряду с целевыми

продуктами, увеличивается в 6 раз. Последующее повышение температуры приводит к существенному снижению селективности процесса за счет образования достаточно большого количества карбоновых кислот.

Таким образом, при температуре 160 °С, давлении в системе 25 атм и продолжительности реакции 20 мин удается достичь содержание гидропероксида в оксидате 1.5 мас. % при минимальном содержании карбоновых кислот, что согласуется с показателями процесса окисления на ПАО «Куйбышев.Азот». Содержание гидропероксида циклогексила в оксидате повышали до 5 мас. % по методике, приведенной в экспериментальной части, и затем использовали его для эпоксидирования циклогексена. В работе [18] эпоксидирование циклогексена осуществляли с использованием гидропероксида циклогексила, выделенного из продуктов каталитического окисления циклогексана с помощью раствора NaOH.

Таблица 1. Влияние различных параметров на процесс окисления циклогексана. Давление 25 атм
Table 1. Influence of various parameters on cyclohexane oxidation. Pressure is 25 atm

Температура, °С Temperature, °C	Время реакции, мин Reaction time, min	Содержание в продуктах реакции, мас. % Concentration, wt %	
		Гидропероксид циклогексила Cyclohexyl hydroperoxide	Карбоновые кислоты Carboxylic acids
160	20	1.5	0.06
	30	1.6	0.27
	40	1.7	0.36
170	20	1.5	0.14

С целью определения наиболее благоприятных условий проведения реакции эпоксициклирования было исследовано влияние мольного соотношения реагентов, концентрации катализатора и температуры на выход целевых продуктов и конверсию гидропероксида. Полученные результаты представлены на рис. 3 и 4 и в табл. 2 и 3.

Одним из факторов, существенно влияющих как на выход целевых продуктов, так и на скорость превращения гидропероксида, является мольное соотношение гидропероксид циклогексила/циклогексен (рис. 1). Изменение этого отношения от 1:1 до 3:1 повышает выход эпоксициклогексана

на прореагировавший гидропероксид с 30–35 до 75–80%. При этом селективность образования циклогексанола и циклогексанона повышается до 99.5%.

Изучение влияния температуры и продолжительности реакции эпоксициклирования циклогексана (табл. 2) позволило установить, что при температуре 80 °С даже за 3 ч реакции не удается достичь полной конверсии гидропероксида циклогексила; к тому же наблюдается низкий выход эпоксициклогексана. Повышение температуры до 90 °С позволило существенно интенсифицировать данный процесс за счет повышения конверсии гидропероксида циклогексила с 65 до 95%. В данных условиях кипения реакционной массы не наблюдалось. Понижение же температуры

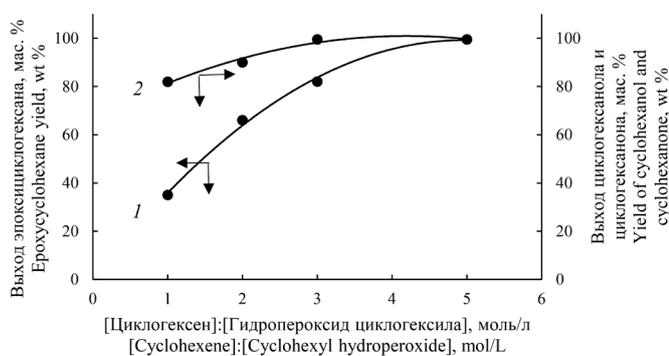


Рис. 3. Влияние мольного соотношения гидропероксид циклогексила/циклогексен на эпоксициклирование циклогексана гидропероксидом циклогексила при температуре 90 °С и концентрации катализатора 0.00013 г/атом Мо на 1 г гидропероксида:

- (1) выход эпоксициклогексана;
- (2) выход циклогексанола и циклогексанона.

Fig. 3. Influence of the molar ratio of cyclohexyl hydroperoxide and cyclohexene on cyclohexene epoxidation with cyclohexyl hydroperoxide at a temperature of 90°C and a catalyst concentration of 0.00013 g/atom of Mo per 1 g of hydroperoxide:

- (1) yield of epoxy cyclohexane;
- (2) yield of cyclohexanol and cyclohexanone.

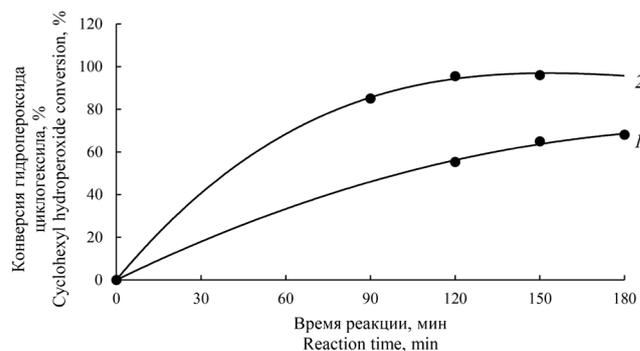


Рис. 4. Влияние температуры реакции на эпоксициклирование циклогексана гидропероксидом циклогексила. Мольное соотношение гидропероксид циклогексила/циклогексен равно 1:3, концентрация катализатора 0.0005 г/атом Мо на 1 г гидропероксида:

(1) 80 °С; (2) 90 °С.
Fig. 4. Influence of temperature on cyclohexene epoxidation with cyclohexyl hydroperoxide. Cyclohexyl hydroperoxide/cyclohexene ratio is 1:3, the catalyst concentration is 0.0005 g/Mo atom per 1 g of hydroperoxide: (1) 80 °С; (2) 90 °С.

Таблица 2. Влияние различных параметров на процесс эпоксидирования циклогексена гидропероксидом циклогексила. Соотношение гидропероксид циклогексила/циклогексен равно 1:3. Содержание катализатора составляет 0.0005 г/атом Mo на 1 г гидропероксида

Table 2. Influence of various parameters on cyclohexene epoxidation with cyclohexyl hydroperoxide. Cyclohexyl hydroperoxide/cyclohexene ratio is 1:3. The catalyst concentration is 0.0005 g/Mo atom per 1 g hydroperoxide

Температура, °C Temperature, °C	Время, мин Reaction time, min	Конверсия гидропероксид циклогексана, % Cyclohexyl hydroperoxide conversion, %	Выход на прореагировавший гидропероксид циклогексила, % Yield per reacted cyclohexyl hydroperoxide, %		Мольное соотношение циклогексанол/циклогексанон Cyclohexanol/cyclohexanone molar ratio
			Циклогексанол + циклогексанон Cyclohexanol + cyclohexanone	Эпоксициклогексан Epoxy cyclohexane	
80	120	55.3	96.0	35.0	4:1
	150	65.0	99.0	38.0	3:1
	180	68.0	99.2	45.0	5:1
90	60	33.0	98.0	75.0	4:1
	90	94.5	99.1	80.0	4:1
	120	95.5	99.3	78.0	4:1
	150	96.0	99.4	75.0	2:1

Таблица 3. Влияние концентрации катализатора на процесс эпоксидирования циклогексена гидропероксидом циклогексила. Соотношение гидропероксид циклогексила/циклогексен равно 1:3, температура 90 °C, продолжительность реакции 90 мин

Table 3. Influence of catalyst concentration on cyclohexene epoxidation with cyclohexyl hydroperoxide. Cyclohexyl hydroperoxide/cyclohexene ratio is 1:3, temperature is 90 °C, reaction time is 90 min

Концентрация катализатора, г/атом Mo на 1 г гидропероксида Catalyst concentration, g/Mo atom per 1 g of hydroperoxide	Конверсия гидропероксид циклогексана, % Cyclohexyl hydroperoxide conversion, %	Выход на прореагировавший гидропероксид циклогексила, % Yield per reacted cyclohexyl hydroperoxide, %		Мольное соотношение циклогексанол/циклогексанон Cyclohexanol/cyclohexanone molar ratio
		Циклогексанол + циклогексанон Cyclohexanol + cyclohexanone	Эпоксициклогексан Epoxy cyclohexane	
0.00003	77.0	76.2	65.0	1:1
0.00013	85.0	99.5	82.1	4:1
0.00025	87.0	99.4	99.5	4:1
0.00050	95.0	94.5	99.1	4:1

до 70 °С значительно снижает скорость реакции. В этой связи наиболее благоприятной температурой является 90 °С.

Уменьшение концентрации катализатора с 0.0005 до 0.00003 г/атом Мо на 1 г гидропероксида приводит к уменьшению конверсии гидропероксида циклогексила и выхода эпоксициклогексана (табл. 3). Так, при содержании парамолибдата аммония 0.00013 г/атом Мо на 1 г гидропероксида достигается выход эпоксициклогексана около 82%. Дальнейшее снижение концентрации катализатора нецелесообразно ввиду снижения выхода эпоксициклогексана; увеличение концентрации катализатора свыше 0.0005 г/атом Мо на 1 г гидропероксида также нецелесообразно с экономической точки зрения.

На основании полученных экспериментальных данных для проведения процесса эпоксициклирования циклогексана гидропероксидом циклогексила можно рекомендовать следующие условия: температура 90 °С, продолжительность реакции 90 мин, содержание парамолибдата аммония 0.00013 г/атом Мо на 1 г гидропероксида. В данных условиях конверсия гидропероксида циклогексила составляет 85%, выход эпоксициклогексана — около 82%, а выход циклогексанола и циклогексанона — 99.5%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально обоснована возможность получения эпоксициклогексана совместно с циклогексанолом и циклогексаноном эпоксициклированием циклогексана гидропероксидом циклогексила, содержащегося в продуктах высокотемпературного жидкофазного окисления циклогексана в качестве альтернативы процессу получения циклогексанола и циклогексанона щелочно-каталитическим разложением гидропероксида циклогексила.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев Н.Н. *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза*. М.: Альянс; 2013. 588 с. ISBN 978-5-91872-035-6
2. Липес В.В., Гебергер Ф.А., Харькова Т.В., Шафран М.И., Успенский В.Б., Правдивый И.Н., Буксеев В.В., Степенюк Л.С., Полохович И.Д. *Способ получения циклогексанона и циклогексанола*: авторское свидетельство 1641804 СССР. Заявка № 4655478/04; заявл. 29.12.1988; опубл. 15.04.1991. Бюл. № 14.

Финансовая поддержка

Данное исследование не имело какой-либо финансовой поддержки от сторонних организаций.

Financial support

This study had no financial support from outside organizations.

Вклад авторов

- Е.А. Курганова** – разработка концепции исследования, разработка эксперимента, обсуждение результатов, написание текста статьи;
А.С. Фролов – разработка концепции исследования, обработка результатов, написание текста статьи;
С.А. Канаев – анализ результатов;
Г.Н. Кошель – разработка концепции исследования, анализ результатов, написание текста статьи;
А.А. Петухов – разработка концепции исследования, анализ результатов;
Г.В. Рыбина – анализ результатов;
В.В. Плахтинский – анализ результатов, написание текста статьи;
В.С. Кабанова – проведение экспериментальных исследований, написание текста статьи;
А.А. Смурова – проведение экспериментальных исследований, написание текста статьи.

Authors' contributions

- E.A. Kurganova** – research concept, design of the experiments, analysis of the results, writing the text of the manuscript;
A.S. Frolov – research concept, data processing, writing the text of the manuscript;
S.A. Kanaev – analysis of the results;
G.N. Koshel – research concept, analysis of the results, writing the text of the manuscript;
A.A. Petukhov – research concept, analysis of the results;
G.V. Rybina – analysis of the results;
V.V. Plakhtinskii – analysis of the results, writing the text of the manuscript;
V.S. Kabanova – conducting the experiments, writing the text of the manuscript;
A.A. Smurova – conducting the experiments, writing the text of the manuscript.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

REFERENCES

1. Lebedev N.N. *Khimiya i tekhnologiya osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza (Chemistry and Technology of Basic Organic and Petrochemical Synthesis)*. Moscow: Al'yanS; 2013. 588 p. (in Russ.). ISBN 978-5-91872-035-6
2. Lipes V.V., Geberger F.A., Khar'kova T.V., Shafran M.I., Uspenskii V.B., Pravdivyi I.N., Bukseev V.V., Stepenyuk L.S., Polyukhovich I.D. *Method of Obtaining Cyclohexanone and Cyclohexanol*: USSR Pat. RU1641804. Publ. 15.04.1991 (in Russ.).

3. Furman M.S., Lipes V.V., Golyaeva N.A. Исследование процесса жидкофазного высокотемпературного окисления циклогексана. *Химия и технология продуктов органического синтеза*. 1966;17(1):21–30.
4. Furman M.S., Arrest-Yakubovich I.A., Lipes V.V. Термическое и щелочное разложение гидропероксида циклогексана в оксидатах, полученных высокотемпературным окислением циклогексана. *Химия и технология продуктов органического синтеза*. 1974;27:46–56.
5. Wittcoff H.A., Reuben B.G., Plotkin J.S. *Industrial Organic Chemicals*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons; 2004. 662 p.
6. Котельникова Т.С., Воронина С.Г., Пучков С.В., Перкель А.Л. Оценка реакционной способности циклогексеноксида по отношению к *tert*-бутилпероксирадикалу. *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. 2013;5(99):4–9.
7. Yahiaouia A., Belbachir M., Soutif J.C., Fontaine L. Synthesis and structural analyses of poly (1, 2-cyclohexene oxide) over solid acid catalyst. *Mater. Lett.* 2005;59:759–767. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.11.017>
8. Seo T., Tsuji J. *Process for Producing Propylene Oxide*: Pat. US 6646139. Publ. 11.11.2003.
9. Fischer R., Weitz H.-M., Rieber N., Boehm H. *Process for the Preparation of Oxiranes*: Pat. EU 0129814. Publ.16.06.1984.
10. Accrombessi G.C., Geneste P., Olive J.-L., Pavia A.A. Mechanism of the liquid-phase catalytic hydrogenolysis on palladium/carbon of cyclohexene epoxides. *J. Org. Chem.* 1980;45(21):4139–4143. <https://doi.org/10.1021/jo01309a014>
11. Dahlhoff G., Barsnick U., Hölderich W.F. Use of MCM-22 as catalyst for the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to ϵ -caprolactam. *Appl. Catal. A: General*. 2001;210(1–2):83–95. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00789-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00789-4)
12. Fasi A., Palinko I. Transformations of cyclohexene oxide over silica-supported Cu, Pd, and Rh catalysts in H_2/D_2 atmosphere. *J. Catal.* 1999;181(1):28–36. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2284>
13. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. *Аналитическая химия органических пероксидных соединений*. М.: Химия; 1978. 309 с.
14. Фролов А.С., Курганова Е.А., Яркина Е.М., Лебедева Н.В., Кошель Г.Н., Каленова А.С. Интенсификация процесса жидкофазного окисления циклогексана. *Тонкие химические технологии*. 2018;13(4):50–57. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-4-50-57>
15. Курганова Е.А., Фролов А.С., Кошель Г.Н., Кabanova V.S. Изучение реакции окисления циклогексилбензола в присутствии растворителей. *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022;3(1):21–27. https://doi.org/10.52957/27821900_2022_01_21
16. Frolov A.S., Kurganova E.A., Koshel' G.N., Nesterova T.N. Aerobic Oxidation of 2-isopropyl-1,4-dimethylbenzene to tertiary hydroperoxide. *Eur. J. Anal. Appl. Chem.* 2015;(1):16–22. <https://doi.org/10.20534/EJAAC-15-1-16-22>
17. Пучкова Т.Л., Насртдинова Р.Р., Писарева М.Л. Использование гликолевого раствора молибдена в качестве катализатора в процессе эпоксидирования пропилена гидропероксидом этилбензола. *Вестник технологического университета*. 2015;18(24):27–29.
18. Hereijgers B.P.C., Parton R.F., Weckhuysen B.M. Cyclohexene Epoxidation with Cyclohexyl Hydroperoxide: A Catalytic Route to Largely Increase Oxygenate Yield from Cyclohexane Oxidation. *ACS Catal.* 2011;1(10):1183–1192. <https://doi.org/10.1021/cs200354c>
3. Furman M.S., Lipes V.V., Golyaeva N.A. Investigation of the process of liquid-phase high-temperature oxidation of cyclohexane. *Khimiya i tekhnologiya produktov organicheskogo sinteza = Chemistry and Technology of Organic Synthesis Products*. 1966;17(1):21–30 (in Russ.).
4. Furman M.S., Arrest-Yakubovich I.A., Lipes V.V. Thermal and alkaline decomposition of cyclohexane hydroperoxide in oxidants obtained by high-temperature oxidation of cyclohexane. *Khimiya i tekhnologiya produktov organicheskogo sinteza = Chemistry and Technology of Organic Synthesis Products*. 1974;27:46–56 (in Russ.).
5. Wittcoff H.A., Reuben B.G., Plotkin J.S. *Industrial Organic Chemicals*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons; 2004. 662 p.
6. Kotelnikova T.S., Voronina S.G., Puchkov S.V., Perkel A.L. Assessment of reactivity of cyclohexene oxide in relation to *tert*-butylperoxy radical. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Kuzbass State Technical University*. 2013;5(99):4–9 (in Russ.).
7. Yahiaouia A., Belbachir M., Soutif J.C., Fontaine L. Synthesis and structural analyses of poly (1, 2-cyclohexene oxide) over solid acid catalyst. *Mater. Lett.* 2005;59:759–767. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.11.017>
8. Seo T., Tsuji J. *Process for Producing Propylene Oxide*: Pat. US 6646139. Publ. 11.11.2003.
9. Fischer R., Weitz H.-M., Rieber N., Boehm H. *Process for the Preparation of Oxiranes*: Pat. EU 0129814. Publ.16.06.1984.
10. Accrombessi G.C., Geneste P., Olive J.-L., Pavia A.A. Mechanism of the liquid-phase catalytic hydrogenolysis on palladium/carbon of cyclohexene epoxides. *J. Org. Chem.* 1980;45(21):4139–4143. <https://doi.org/10.1021/jo01309a014>
11. Dahlhoff G., Barsnick U., Hölderich W.F. Use of MCM-22 as catalyst for the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to ϵ -caprolactam. *Appl. Catal. A: General*. 2001;210(1–2):83–95. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00789-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00789-4)
12. Fasi A., Palinko I. Transformations of cyclohexene oxide over silica-supported Cu, Pd, and Rh catalysts in H_2/D_2 atmosphere. *J. Catal.* 1999;181(1):28–36. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2284>
13. Antonovskii V.L., Buzlanova M.M. *Analiticheskaya khimiya organicheskikh peroksidnykh soedinenii (Analytical Chemistry of Organic Peroxidic Compounds)*. Moscow: Khimiya; 1978. 309 p. (in Russ.).
14. Frolov A.S., Kurganova E.A., Yarkina E.M., Lebedeva N.V., Koshel G.N., Kalenova A.S. Intensification of the cyclohexane liquid phase oxidation process. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2018;13(4):50–57 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-4-50-57>
15. Kurganova E.A., Frolov A.S., Koshel G.N., Kabanova V.S. The reaction of cyclohexylbenzene oxidation in the presence of solvents. *Ot khimii k tekhnologii shag za shagom = From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*. 2022;3(1):88–94 (in Russ.). https://doi.org/10.52957/27821900_2022_01_88
16. Frolov A.S., Kurganova E.A., Koshel' G.N., Nesterova T.N. Aerobic Oxidation of 2-isopropyl-1,4-dimethylbenzene to tertiary hydroperoxide. *Eur. J. Anal. Appl. Chem.* 2015;(1):16–22. <https://doi.org/10.20534/EJAAC-15-1-16-22>
17. Puchkova T.L., Nasrtdinova R.R., Pisareva M.L. The use of a glycol solution of molybdenum as a catalyst in the process of epoxidation of propylene with ethylbenzene hydroperoxide. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Herald of Technological University*. 2015;18(24):27–29 (in Russ.).

19. Hereijgers B.P.C., Parton R.F., Weckhuysen B.M. Mechanistic insights in the olefin epoxidation with cyclohexyl hydroperoxide. *Catal. Sci. Technol.* 2012;2(5):951–960. <https://doi.org/10.1039/C2CY00455K>

18. Hereijgers B.P.C., Parton R.F., Weckhuysen B.M. Cyclohexene Epoxidation with Cyclohexyl Hydroperoxide: A Catalytic Route to Largely Increase Oxygenate Yield from Cyclohexane Oxidation. *ACS Catal.* 2011;1(10):1183–1192. <https://doi.org/10.1021/cs200354c>

19. Hereijgers B.P.C., Parton R.F., Weckhuysen B.M. Mechanistic insights in the olefin epoxidation with cyclohexyl hydroperoxide. *Catal. Sci. Technol.* 2012;2(5):951–960. <https://doi.org/10.1039/C2CY00455K>

Об авторах:

Курганова Екатерина Анатольевна, д.х.н., доцент, профессор кафедры «Общая и физическая химия», ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский пр-т, д. 88). E-mail: kurganovaea@ystu.ru. Scopus Author ID 24338325800, ResearcherID B-4021-2018, SPIN-код РИНЦ 2617-8020, <https://orcid.org/0000-0002-0087-1784>

Фролов Александр Сергеевич, к.х.н., доцент кафедры «Общая и физическая химия», ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский пр-т, д. 88). E-mail: frolovas@ystu.ru. Scopus Author ID 56412435400, ResearcherID I-8533-2018, SPIN-код РИНЦ 4081-9087, <https://orcid.org/0000-0002-0491-7452>

Канаев Сергей Александрович, начальник производства капролактама, ПАО «КуйбышевАзот» (445007, г. Тольятти, ул. Новозаводская, д. 6). E-mail: KanaevSA@kuazot.ru. <https://orcid.org/0000-0003-4088-8617>

Кошель Георгий Николаевич, д.х.н., профессор, профессор кафедры «Общая и физическая химия», ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский пр-т, д. 88). E-mail: kosheln@ystu.ru. Scopus Author ID 6602886373, ResearcherID I-7782-2017, SPIN-код РИНЦ 1119-6642, <https://orcid.org/0000-0002-1020-4643>

Петухов Александр Александрович, д.т.н., профессор, профессор кафедры «Технологии синтетического каучука», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, Россия, Казань, ул. К. Маркса, д. 68). E-mail: petukhov-aa@yandex.ru. SPIN-код РИНЦ 4948-6691, <https://orcid.org/0000-0001-5345-0863>

Рыбина Галина Викторовна, к.х.н., доцент, доцент кафедры «Химическая технология органических веществ», директор Института химии и химической технологии, ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский пр-т, д. 88). E-mail: rybinagv@ystu.ru. Scopus Author ID 36765810200, SPIN-код РИНЦ 4163-9580, <https://orcid.org/0000-0002-5603-3464>

Плахтинский Владимир Владимирович, д.х.н., профессор, профессор кафедры «Общая и аналитическая химия», ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский пр-т, д. 88). E-mail: plakhtinskiyv@ystu.ru. Scopus Author ID 6602528008, SPIN-код РИНЦ 3754-6178, <https://orcid.org/0000-0002-6560-0600>

Кабанова Виктория Сергеевна, аспирант кафедры «Общая и физическая химия», ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский пр-т, д. 88). E-mail: viktoriya.kabanova.1999@mail.ru. Scopus Author ID 57749250400, SPIN-код РИНЦ 1221-0200, <https://orcid.org/0000-0001-6635-6315>

Смурова Алина Александровна, магистрант, ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский пр-т, д. 88). E-mail: smurovaaa@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-5280-7573>

About the authors:

Ekaterina A. Kurganova, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General and Physical Chemistry, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskii pr., Yaroslavl, 150023, Russia). E-mail: kurganovaea@ystu.ru. Scopus Author ID 24338325800, ResearcherID B-4021-2018, RSCI SPIN-code 2617-8020, <https://orcid.org/0000-0002-0087-1784>

Aleksandr S. Frolov, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of General and Physical Chemistry, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskii pr., Yaroslavl, 150023, Russia). E-mail: frolovas@ystu.ru. Scopus Author ID 56412435400, ResearcherID I-8533-2018, RSCI SPIN-code 4081-9087, <https://orcid.org/0000-0002-0491-7452>

Sergei A. Kanaev, Head of Caprolactam Production, KuibyshevAzot (6, Novozavodskaya ul., Togliatti, 445007, Russia). E-mail: KanaevSA@kuazot.ru. <https://orcid.org/0000-0003-4088-8617>

Georgiy N. Koshel, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General and Physical Chemistry, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskii pr., Yaroslavl, 150023, Russia). E-mail: koshelgn@ystu.ru. Scopus Author ID 6602886373, ResearcherID I-7782-2017, RSCI SPIN-code 1119-6642, <https://orcid.org/0000-0002-1020-4643>

Aleksandr A. Petukhov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Synthetic Rubber Technology, Kazan National Research Technological University (68, K. Marksa ul., Kazan, 420015, Russia). E-mail: petukhov-aa@yandex.ru. RSCI SPIN-code 4948-6691, <https://orcid.org/0000-0001-5345-0863>

Galina V. Rybina, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Chemical Technology of Organic Substances, Director of the Institute of Chemistry and Chemical Technology, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskii pr., Yaroslavl, 150023, Russia). E-mail: rybinagv@ystu.ru. Scopus Author ID 36765810200. RSCI SPIN-code 4163-9580, <https://orcid.org/0000-0002-5603-3464>

Vladimir V. Plakhtinskii, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Organic and Analytical Chemistry, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskii pr., Yaroslavl, 150023, Russia). E-mail: plakhtinskiyv@ystu.ru. Scopus Author ID 6602528008, RSCI SPIN-code 3754-6178, <https://orcid.org/0000-0002-6560-0600>

Viktoriya S. Kabanova, Postgraduate Student, Department of General and Physical Chemistry, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskii pr., Yaroslavl, 150023, Russia). E-mail: viktoriya.kabanova.1999@mail.ru. Scopus Author ID 57749250400, RSCI SPIN-code 1221-0200, <https://orcid.org/0000-0001-6635-6315>

Alina A. Smurova, Master Student, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskii pr., Yaroslavl, 150023, Russia). E-mail: smurovaa@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-5280-7573>

*Поступила: 27.02.2023; получена после доработки: 29.03.2023; принята к опубликованию: 08.11.2023.
The article was submitted: February 27, 2023; approved after reviewing: March 29, 2023; accepted for publication: November 08, 2023.*

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-517-533>



УДК 548.03+53.092+539.26+535.375.54

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Влияние добавления в маточный раствор технологически отработанных антител к интерферону-гамма на структурные особенности выращиваемых из этого раствора кристаллов триглицинсульфата

Г.О. Степанов¹, Н.Н. Родионова^{1,✉}, Р.Р. Константинов¹, К.А. Субботин^{2,3}

¹НПФ «МАТЕРИА МЕДИКА ХОЛДИНГ», Москва, 129172 Россия

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991 Россия

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: rodionovann@materiamedica.ru

Аннотация

Цели. Сегнетоэлектрик триглицинсульфат (ТГС) относится к группе кристаллов, свойства которых чувствительны даже к незначительным изменениям условий получения. Механизм возникновения спонтанной поляризации в ТГС связан с упорядочением протонов, участвующих в образовании водородных связей, поэтому при формировании кристалла важна роль состояния маточного водного раствора. Цель работы — изучить структурные особенности кристаллов ТГС, выращенных с применением водно-спиртового раствора технологически обработанных антител

к интерферону-гамма, по сравнению с таковыми у кристаллов, выращенных с применением контрольных растворов (технологически-обработанного раствора фосфатно-солевого буфера и интактного водно-спиртового раствора).

Методы. Рентгеноструктурный анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния света.

Результаты. Показано влияние растворов технологически обработанных антител к интерферону-гамма, применявшихся при изготовлении маточных растворов, использованных при выращивании кристаллов ТГС, на структурные особенности этих кристаллов. Данное влияние выражается в изменении заселенностей протонной подрешетки кристаллов, выращенных из раствора, содержащего технологически обработанные антитела к интерферону-гамма, по сравнению с кристаллами, выращенными из контрольных растворов, и проявляется в увеличении длины связей N2–С3.

Выводы. Добавление технологически обработанных антител к маточному раствору, используемому для выращивания кристаллов, способно оказывать влияние на структуру кристаллов ТГС.

Ключевые слова: технологически обработанные антитела, триглицинсульфат, кристалл, рентгеноструктурный анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния света

Для цитирования: Степанов Г.О., Родионова Н.Н., Константинов Р.Р., Субботин К.А. Влияние добавления в маточный раствор технологически обработанных антител к интерферону-гамма на структурные особенности выращиваемых из этого раствора кристаллов триглицинсульфата. *Тонкие химические технологии.* 2023;18(6):517–533. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-517-533>

RESEARCH ARTICLE

Effect of adding technologically processed antibodies to interferon-gamma into a parent solution on the structural features of triglycine sulfate crystals grown from this solution

German O. Stepanov¹, Natalia N. Rodionova^{1,✉}, Roman R. Konstantinov¹, Kirill A. Subbotin^{2,3}

¹Materia Medica Holding, Moscow, 129172 Russia

²Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

³Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia

✉Corresponding author, e-mail: rodionovann@materiamedica.ru

Abstract

Objectives. Ferroelectric triglycine sulfate (TGS) belongs to a group of crystals whose properties are sensitive even to minor changes in growth conditions. The mechanism of spontaneous polarization in TGS is associated with the adjustment of protons which participate in the formation of hydrogen bonds. Therefore, the state of the parent solution plays an important role in the crystal formation. The study aims to investigate the structural features of TGS crystals grown using aqueous alcoholic solutions of technologically processed antibodies to interferon-gamma, in comparison with those of the crystals grown using the control solutions (technologically processed phosphate-buffered saline and intact aqueous alcoholic solution).

Methods. X-ray diffraction assay and Raman spectroscopy.

Results. The effect of solutions of the technologically processed antibodies to interferon-gamma added to a parent solution on the growth of TGS single crystals is established. This effect manifests in the changing in occupancy of the proton sublattice of the crystal grown from the parent solution containing technologically processed antibodies to interferon-gamma, as compared with the crystals grown from the control solutions. In the case of the crystal grown from the solution containing technologically processed antibodies to interferon-gamma, this change in the occupancy of the proton lattice is expressed in an increase in the length of N2–C3 bonds.

Conclusions. Adding the technologically processed antibodies in the parent solution before the crystal growth can affect the structure of TGS crystals.

Keywords: technologically processed antibodies, triglycine sulfate, single crystal, X-ray diffraction assay, Raman spectroscopy

For citation: Stepanov G.O., Rodionova N.N., Konstantinov R.R., Subbotin K.A. Effect of adding technologically processed antibodies to interferon-gamma into a parent solution on the structural features of triglycine sulfate crystals grown from this solution. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(6):517–533. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-517-533>

ВВЕДЕНИЕ

Триглицинсульфат (ТГС) — известный сегнето-электрик, который находит широкое применение в электронике и других отраслях техники. Свойства сегнетоэлектриков чувствительны даже к незначительным вариациям условий синтеза [1]. ТГС состоит из трех молекул глицина и одного сульфат-аниона. Глицин, благодаря своей амфотерной природе, в кислых растворах представляет собой положительно заряженные катионы глицина $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$, в щелочных растворах — отрицательно заряженные анионы $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$, в нейтральной среде — биполярные цвиттерионы $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$. Таким образом, в структуре ТГС присутствуют два катиона глицина, химически связанные с сульфат-ионами, и один цвиттер-ион, а карбоксильные группы, аминогруппы и сульфат-ионы соединены между собой в кристалле сложной сеткой водородных связей [2] (рис. 1).

Поскольку механизм возникновения спонтанной поляризации в ТГС связан с упорядочением протонов, участвующих в образовании водород-

ных связей [3], роль состояния водного или водно-спиртового раствора (ВСР) ТГС при выращивании кристалла из этого раствора переоценить невозможно. В частности, ранее было показано, что количество воды и ее способ включения в кристалл сегнетоэлектрика при низких и высоких температурах различаются: так, в кристаллах ТГС, выращенных при комнатной температуре (20 °С), содержится около 9 мас. % воды, тогда как при выращивании кристаллов при температуре ниже 0 °С содержание воды достигает почти 19 мас. %. При этом большая часть воды находится внутри кристалла в виде микрогетерогенных включений, а не в виде твердого раствора [1, 4–5].

Технологическая обработка (ТО) растворов различных веществ включает в себя многократные последовательные разведения, сопровождающиеся интенсивным вибрационным воздействием, и приводит к изменению различных физико-химических свойств ТО веществ. Большое количество этапов разведения приводит к тому, что теоретическое снижение концентрации исходного вещества в растворе составляет как минимум 10^{24} (т.е., полученный

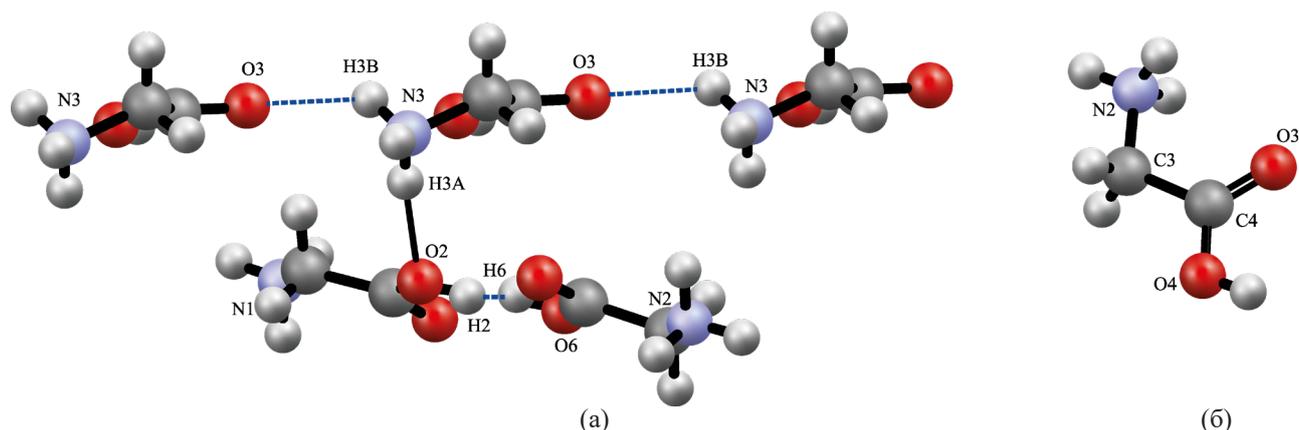


Рис. 1. (а) Глициновые группы и межмолекулярные водородные связи (изображены линиями-точками) в молекуле ТГС и (б) схематическое изображение катиона глицина.

Одинаковыми номерами обозначены структурно-эквивалентные атомы.

Fig. 1. Glycine groups and intermolecular hydrogen bonds (represented by lines-dots) in the triglycine sulfate (TGS) molecule (a) and a schematic representation of the glycine cation (b).

Structurally equivalent atoms are indicated by the same numbers.

Figures are created in Mercury soft (Cambridge Crystallographic Data Center, United Kingdom).

раствор может содержать лишь единичные молекулы растворенного вещества или не содержать их вовсе). Несмотря на это, такой раствор по своим физико-химическим характеристикам отличается от характеристик растворителя — воды или ВСР [7–13]. Также показано изменение характера водородных связей между молекулами воды в веществе, прошедшем данную обработку, по сравнению с обычной водой [13–20].

На примере ТО-антител (ТО-Ат) к интерферону-гамма (ИФН- γ) было показано, что их биологические эффекты основаны на модифицирующем действии ТО-Ат на свою мишень [6, 21], которое реализуется через влияние на гидратные оболочки, окружающие белок в водном растворе [22]. Таким образом, поскольку ТО влияет на свойства раствора путем изменения водородных связей, которые, в свою очередь, вовлечены в процесс возникновения спонтанной поляризации в ТГС, можно предположить, что ТО-раствор будет оказывать влияние и на структуру кристалла, выращенного в таком водном растворе, чьи новые свойства могут оказаться принципиальными для реализации эффекта.

Целью данной работы стало изучение структурных особенностей кристаллов ТГС, выращенных в присутствии ТО-Ат к ИФН- γ , по сравнению с таковыми у кристаллов, выращенных в присутствии технологически обработанного раствора фосфатно-солевого буфера (ФСБ) или интактного раствора. Изучение проводили методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Растворители для приготовления кристаллов

В процессе выращивания кристаллов в качестве растворителя при приготовлении маточного раствора использовались следующие виды ВСР.

1) ВСР Ат к ИФН- γ , которые подверглись процессу постепенного снижения их начальной концентрации — ТО-Ат к ИФН- γ . Методика получения ТО-Ат к ИФН- γ состоит в следующем: препарат раствора Ат к ИФН- γ (2.5 мг/мл) смешивали с водным раствором этилового спирта (36 об. %) в соотношении 1:100 с интенсивной вибрационной обработкой для получения первого сотенного разведения. Все последующие разведения содержали одну часть предыдущего раствора и 99 частей водного раствора этилового спирта, и при каждом последующем разведении применялось интенсивное вибрационное воздействие. В итоге получали образец, представляющий собой смесь сотенных разведений: 12-го, 30-го и 50-го. Более подробно методика приготовления ТО-Ат к ИФН- γ изложена в работе [7].

Исходя из общей степени разведения, теоретическая концентрация Ат в конечном растворе должна была бы составлять не более $2.5 \cdot 10^{-24}$ мг/мл. Однако, согласно физико-химическим исследованиям, для образцов, изготовленных с использованием технологии приготовления высоких разведений, такая оценка может быть неверной из-за нелинейного снижения концентрации растворенного вещества. Действительно, было показано, что даже при разведениях ниже, чем в 10^{24} раз,

молекулы растворенного вещества могут сохраняться благодаря эффекту флотации [23, 24]. Исходное вещество — Ат к ИФН-γ было произведено в соответствии с действующими в Европейском союзе требованиями надлежащей производственной практики для исходных материалов¹ компанией *AB Biotechnology* (Эдинбург, Великобритания).

2) Плацебо — контрольный раствор был получен по аналогичной процедуре, но примененной к раствору ФСБ, приготовленному из таблетки ФСБ производства *Sigma-Aldrich* (США), pH = 7.2.

3) Интактный контрольный раствор — ВСР, не подвергавшейся никакой дополнительной обработке.

Все образцы были приготовлены с использованием воды, полученной с помощью системы очистки Milli-Q (*Millipore*, Дармштадт, Германия) и проверены на предмет возможного наличия примесей методами флуоресцентной спектроскопии и измерения удельной электропроводности. Производитель образцов имеет сертификат GMP (Good Manufacturing Practice), который гарантирует строгое соблюдение протоколов пробоподготовки. Все образцы были приготовлены в чистых условиях (класс чистоты D) в вытяжном шкафу с ламинарным потоком с использованием стерильных автоматических пипеток со стерильными наконечниками в один и тот же день одним и тем же сотрудником и в одних и тех же условиях, насколько это возможно. Протокол приготовления учитывает любое загрязнение флаконов из другой стеклянной посуды, партий растворителя или атмосферы. Это также позволяет компенсировать возможное влияние колебаний атмосферного давления и температуры.

Выращивание кристаллов ТГС

Кристаллические образцы ТГС выращивали из растворов с использованием вышеуказанных растворителей методом постепенного снижения температуры. Ростовые эксперименты проводили в два этапа. На первом этапе готовили затравочные кристаллы (размерами до 3 мм) путем спонтанной кристаллизации в лабораторном стакане. Далее, для получения более крупных кристаллических образцов с использованием затравочных кристаллов управляемое снижение температуры маточного раствора проводили в специальной лабораторной программируемой кристаллизационной установке (кристаллизаторе), с принципиальным описанием которой можно ознакомиться в [25].

¹ Europea U. Directive 2004/27/EC of the European Parliament and of the Council of March 31, 2004 Amending Directive 2001/83/EC on the Community Code Relating to Medicinal Products for Human Use. Official Journal of the European Union. L 2004;136:34–57. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32004L0027>. Дата обращения 01.11.2023. / Accessed November 01, 2023.

Приготовление затравочных кристаллов

В начале в кристаллизаторе готовились маточные растворы с использованием растворителей, содержащих ТО-Ат к ИФН-γ, ТО-ФСБ и ВСР с концентрацией ТГС 42 мас. %. Такие растворы имели температуру насыщения около 40–45 °С, что было установлено в результате предварительного перегрева раствора до температур, несколько превышающих температуры насыщения. Такой перегрев производился, чтобы предотвратить спонтанную кристаллизацию раствора в момент заливки в кристаллизатор [25].

Для приготовления маточных растворов использовался ТГС квалификации ч. (*Шосткинский завод химреактивов*, Украина), прошедший дополнительную очистку. Дополнительная очистка заключалась в фракционной перекристаллизации в два этапа. На первом этапе готовился насыщенный горячий раствор (приготовленный с использованием тридистиллированной воды), который отфильтровывался от осадка на фильтре Шотта № 3. После этого проводилась спонтанная массовая кристаллизация в течение суток с перемешиванием. На втором этапе полученный кристаллический осадок вновь растворялся в тридистиллированной воде, и повторялась процедура первого этапа. Были приготовлены три маточных раствора объемом 350 мл каждый.

От каждого маточного раствора отбиралась аликвота объемом 50 мл при температуре, превышающей температуру насыщения, и переносилась в отдельный лабораторный стакан, в котором она спонтанно кристаллизовалась в течение 8 ч при естественном снижении температуры до комнатной (20 °С) без перемешивания. После остывания аликвоты маточный раствор декантировался от образовавшихся затравочных кристаллов.

Приготовление кристаллов для исследования

В приготовленный в кристаллизаторе маточный раствор при вышеуказанной температуре насыщения помещался затравочный кристалл. Затем кристаллизатор герметизировался, и после 72 ч выдержки маточного раствора с затравочным кристаллом при температуре насыщения начиналось перемешивание со снижением температуры. Снижение температуры проводилось в течение 14 суток по специальному графику (скорость снижения температуры постепенно увеличивалась от примерно 0.1 °С/сут в 1-ые сутки до 4 °С/сут в 14-ые сутки охлаждения, аналогично [26]). После этого кристаллизатор вскрывался, маточный раствор декантировался от кристаллов; кристаллы вынимали из кристаллизатора, промакивали на фильтровальной бумаге и сушили на воздухе.

Выращенные кристаллы имели выраженную естественную огранку. После получения образцы кристаллов хранились в пластиковых пробирках при комнатной температуре. Из маточного раствора с ТО-Ат к ИФН- γ было выращено 4 крупных ТГС кристалла (с размером в одном из направлений более 5 мм); из маточного раствора с ТО-ФСБ выращено 5 крупных ТГС кристаллов (более 5 мм) и 5 мелких (менее 5 мм); из маточного раствора с ВСП выращено около 20 мелких кристаллов (менее 3 мм).

Подготовка кристаллов для РСА

Для каждого вида растворителя методом РСА исследовалось три кристаллических образца. Подготовка образцов для исследования методом РСА проводилась откалыванием от основного кристалла осколочка размером не менее $0.1 \times 0.1 \times 0.1$ мм³. Выбранный с помощью оптического микроскопа прозрачный визуально совершенный кристаллический осколок крепился на стеклянную нить с помощью вакуумной смазки (рис. 2).



ТО-Ат к ИФН- γ -1
TP-Abs to IFN- γ -1



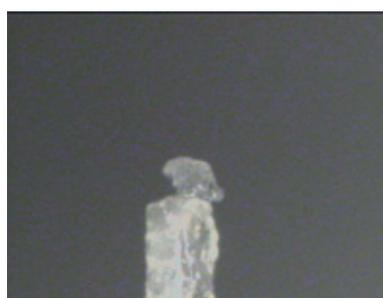
ТО-Ат к ИФН- γ -2
TP-Abs to IFN- γ -1



ТО-Ат к ИФН- γ -3
TP-Abs to IFN- γ -1



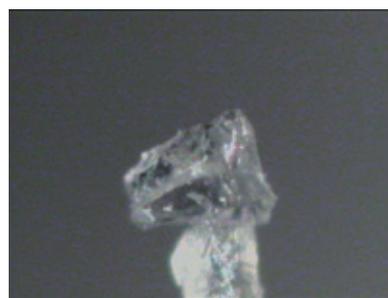
ТО-ФСБ-1
TP-PBS-1



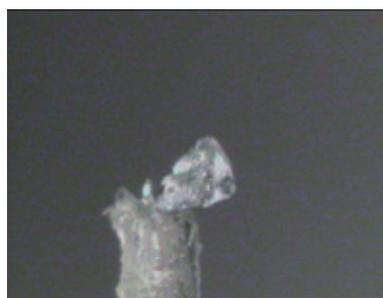
ТО-ФСБ-2
TP-PBS-2



ТО-ФСБ-3
TP-PBS-3



ВСП-1
AAS-1



ВСП-2
AAS-2



ВСП-3
AAS-3

Рис. 2. Фотографии образцов кристаллов ТГС, наклеенных на стеклянную нить для проведения РСА.

ТО-Ат к ИФН- γ — технологически обработанные антитела (ТО-Ат) к интерферону-гамма (ИФН- γ);
ТО-ФСБ — технологически обработанный раствор фосфатно-солевого буфера; ВСП — водно-спиртовой раствор.

Fig. 2. Photos of TGS crystals pasted on a glass thread for conducting X-ray diffraction analysis.

TP-Abs to IFN- γ — technological processed antibodies (TP-Abs) to interferon gamma (IFN- γ);
TP-PBS — technologically treated phosphate-buffered saline; AAS — aqueous alcoholic solution.

Для определения качества образца проводилось предварительное экспресс-сканирование с помощью встроенной функции, входящей в пакет программного обеспечения для управления рентгеновским дифракционным экспериментом CrysAlis^{Pro} (Rigaku, США)².

РСА

Для проведения исследований методом РСА использовался монокристалльный дифрактометр Xcalibur, Sapphire 3, Gemini (Rigaku, Япония), излучение MoK_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). В эксперименте применялось ω -сканирование с шагом 1° . Экспозиция составляла 15 с на шаг. Угловое положение CCD-детектора (54.25°) выбиралось для регистрации рефлексов с наилучшим разрешением $\sin\theta/\lambda \approx 0.5 \text{ \AA}^{-1}$.

Обработка дифрактограмм (поиск пиков, определение параметров элементарной ячейки, интегрирование интенсивностей рефлексов) проводилась в автоматическом режиме в программном комплексе CrysAlisPro (Rigaku, США). Решение и уточнение атомной структуры кристаллов производилось в комплексе программ Shelx с использованием графической оболочки ShelxLe (Shelx, Германия)³.

Методика определения атомов водорода

Кристаллы ТГС при нормальных условиях находятся в сегнетоэлектрической фазе (точка Кюри (T_c) составляет 49°C). Это обеспечивает разбиение кристалла на домены, обладающие спонтанной поляризацией. В связи с этим, без дополнительных мер (например, наложения внешнего электрического поля), недоступных для используемой конфигурации приборов, результаты РСА такого материала могут содержать артефакты, связанные с двойникованием. Поэтому положение только некоторых атомов водорода в структуре было определено из разностного синтеза электронной плотности. Затем недостающие атомы водорода были добавлены на основании геометрических расчетов характерных валентных углов в органических соединениях. Однако, в окончательном варианте решения каждой структуры во избежание флуктуаций все атомы водорода были локализованы и уточнены по так называемой модели наездника (riding model). При этом фиксировались длины связей N–H, O–H, C–H, а также валентные углы и тепловые параметры. Точные координаты

² <https://www.rigaku.com/products/crystallography/crysalis>. Дата обращения 01.11.2023. / Accessed November 01, 2023.

³ <https://www.shelxle.org/shelx/eingabe.php>. Дата обращения 01.11.2023. / Accessed November 01, 2023.

являются уточняемыми параметрами и рассчитываются по стандартной схеме. Указанный подход является общепринятым и позволяет избежать проблем с возникновением искажений, противоречащих принципиальным кристаллохимическим подходам (например, нереально короткие или нереально длинные связи между атомами) [3].

Спектроскопия КР света

Измерения КР-спектров кристаллов проводили на микро КР-спектрометре Интегра Спектра (ИТ-МДТ, Зеленоград, Россия). Кристалл помещали на покровное стекло и позиционировали на предметном столике инвертированного микроскопа таким образом, чтобы пробный лазерный луч (лазер MSL-III-532 50 мВт, Changchun New Industries Optoelectronics Technology Co., China) падал на выбранные грани. Параметры измерений: длина волны возбуждающего света 532 нм, мощность на образце примерно 5 мВт, решетка 600, объектив 5 \times , время записи одного спектра 60 с.

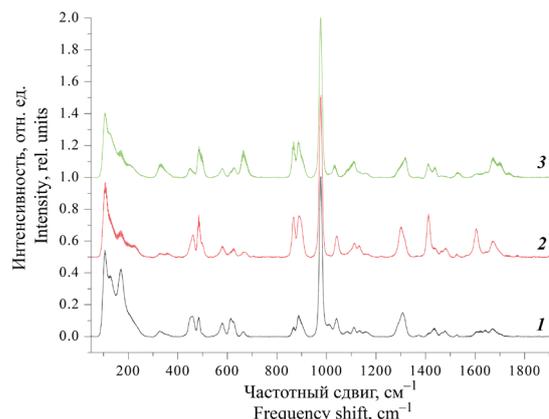
Было проанализировано 4 кристалла, выращенных из маточного раствора, содержащего ТО-Ат к ИФН- γ , и 2 кристалла, выращенных из маточного раствора, содержащего ТО-ФСБ. У каждого кристалла было проанализировано по 3 естественные грани. От каждой грани было измерено по три спектра при небольшом перемещении кристалла по предметному столику.

Кроме того, были измерены спектры граней эталонного кристалла ТГС (рис. 3а), который ранее выращивался по методике, описанной в [26]. Рассматриваемый эталонный кристалл ТГС относится к моноклинной сингонии с точечной группой 2/m. Для данной точечной группы свойственны открытые простые формы: пинокоиды и ромбические призмы. Измеренные спектры различных граней эталонного кристалла приведены на рис. 3б, в зависимости от формы спектра грани кристалла условно обозначили как тип 1, 2 или 3. Опираясь на данные работы [26] с описанием основной равновесной огранки кристалла ТГС, можно отнести грани типа 1, 2 и 3 к следующим простым формам. Грань типа 1 по своей форме и расположению (а также по следу от держателя столбиковой заправки) относится к грани пинокоида, принадлежащего семейству {001}. Грань типа 2 относится к семейству граней ромбической призмы {–111}. Грань типа 3 (соседствуя между гранями a и b с индексами (100) и (010) соответственно) относится к граням ромбической призмы {110}.

Грани исследуемых кристаллов (выращенных из маточного раствора, содержащего ТО-Ат к ИФН- γ или ТО-ФСБ) были соотнесены с гранями эталонного кристалла ТГС на основании соответствия



(a)



(b)

Рис. 3. (а) Эталонный кристалл ТГС и (б) КР-спектры от характерных граней этого кристалла.

Цифрами отмечены грани, с которых были зарегистрированы соответствующие спектры.

Все КР-спектры здесь и далее представлены в виде среднего значения \pm ошибка среднего.

Fig. 3. Standard crystal of TGS (a) and the RAMAN spectra from the characteristic facets of this crystal (b).

The numbers indicate the facets from which the corresponding spectra were recorded.

All Raman spectra are presented here and further as average value \pm error of the average.

КР-спектров. Для этого визуально оценивали соотношение спектральных полос в областях 860–930, 1060–1140, 1360–1440 и 1560–1700 cm^{-1} . Сравнение исследуемых кристаллов ТГС проводили по спектрам граней, соответствующих спектрам грани типа 2 (семейства граней ромбической призмы $\{-111\}$) стандартного кристалла ТГС.

При обработке измеренных спектров проводили вычитание фонового значения, полученного подбором базовой линии полиномиальной функцией, совпадающей с точками минимума спектра. Затем полученные спектры нормировали на интенсивность полосы с частотой $\nu = 975 \text{ cm}^{-1}$ (самой интенсивной полосы спектра, обусловленной колебаниями группы SO_4). После этого проводили определение интенсивности пиков с $\nu = 1671 \text{ cm}^{-1}$ и 1604 cm^{-1} .

Интенсивности максимумов на спектрах, полученных с одной грани одного кристалла, усредняли, приводили среднее значение и ошибку среднего в каждой точке, характеризующую статистический разброс данных.

Статистический анализ

Анализ и визуализация полученных данных проводились с использованием среды для статистических вычислений R версии 4.0.2 (*R Foundation for Statistical Computing*, Вена, Австрия).

По результатам КР-спектроскопии были рассчитаны данные описательной статистики, сравнение групп проведено с помощью t-критерия Стьюдента. Нормальность распределения оценивалась по тесту Шапиро–Уилка, гомогенность дис-

персий — по тесту Бартлетта. Данные PCA сравнивали с помощью параметрического критерия Тьюки.

Различия между анализируемыми группами считали статистически значимыми при значении вероятности ошибки $p < 0.05$ (т.е. вероятности получить такие или более сильные различия при условии, что между сравниваемыми группами различий нет, составляет менее 5%).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

PCA

По данным PCA все кристаллы обладали симметрией, отвечающей пространственной группе $P2_1$ моноклинной сингонии, то есть не содержали центра инверсии. Во всех экспериментах значение отношения сигнал/шум $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}/(\Delta/\sigma)_{\text{av}}$ близко или строго равно нулю. Это говорит о том, что найденные модели отвечают реальному минимуму метода наименьших квадратов, то есть модель атомно-молекулярного состава кристаллов выбрана верно. О высоком качестве кристалла и соответствии найденной модели экспериментальным данным говорят следующие значения:

- Максимальное значение углов рассеяния θ превышает 36° , что говорит о хорошей интенсивности отражения кристаллами на дальних углах рассеяния. Также это соответствует высокому числу измеренных интенсивностей рефлексов (более 12000).

- Минимальная и максимальная остаточная электронная плотность в большинстве экспериментов

не превышает по абсолютному значению $0.5 \text{ e}/\text{Å}^3$, что соответствуют высокой степени соответствия модели экспериментальным данным.

- Все рассчитанные R-факторы (факторы несоответствия) достаточно малы, что также соответствуют высокой степени соответствия модели экспериментальным данным.

Структура ТГС сложна и представляет собой сетку молекул глицина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ и тетраэдров SO_4 , связанных между собой водородными связями типа $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ и $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ (рис. 1). По данным РСА для выращенных образцов ТГС были вычислены длины валентных связей (табл. 1), а также валентные углы (табл. 2).

При статистическом анализе полученных результатов выявлены статистически значимые различия по значениям длинны связи $\text{N2}-\text{C3}$ между образцами ТГС, выращенными из растворов, содержащих ТО-Ат к ИФН- γ , и ТО-ФСБ (рис. 4).

Данный параметр отвечает расстоянию между аминогруппой $-\text{NH}_2$ и метиленовым мостиком $-\text{CH}_2-$ молекулы глицина. Ближайшее окружение функциональной группы $-\text{NH}_2$, не связанное с ней жесткой ковалентной связью, представлено двумя SO_4^{2-} анионами и аналогичной группировкой

соседней молекулы глицина. Так как в состав данных группировок атомов входят электроотрицательные элементы (O, N) и электроположительный водород, соблюдаются все условия для образования водородных связей между этими группировками. В связи с этим наблюдаемую разницу в длинах связей $\text{N2}-\text{C3}$ можно объяснить различиями в степени заселенности протонами позиций водородных связей, в которых участвуют атомы N2.

КР-спектроскопия

Результаты измерений КР-спектров кристаллов, полученных из растворов, содержащих ТО-Ат к ИФН- γ и ТО-ФСБ, представлены в табл. 3, а КР-спектры для каждого типа кристаллов представлены на рис. 5. Спектры, представленные на рис. 5а, по форме (а именно по соотношению спектральных полос в областях $860-930$, $1060-1140$, $1360-1440$ и $1560-1700 \text{ см}^{-1}$) соответствуют форме спектра грани эталонного кристалла ТГС, условно обозначенной 2 (рис. 3б). Интенсивность пика 1671 см^{-1} различается в кристаллах различного типа (рис. 5б), поэтому далее было проведено сравнение интенсивностей данного максимума с помощью статистических методов.

Таблица 1. Длины межатомных связей в кристаллах ТГС, выращенных из различных маточных растворов, Å (в скобках приведены погрешности измерений)

Table 1. Lengths of interatomic bonds in TGS crystals grown from various parent solutions, Å (measurement errors are given in parentheses)

Связь Bond	ТО-Ат к ИФН- γ TP-Abs to IFN- γ			ТО-ФСБ TP-PBS			BCP AAS		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
C1-N1	1.466(4)	1.466(3)	1.465(3)	1.465(3)	1.476(7)	1.470(3)	1.467(3)	1.472(4)	1.467(3)
C1-C2	1.503(4)	1.507(3)	1.504(3)	1.504(3)	1.512(8)	1.505(3)	1.500(3)	1.500(4)	1.505(3)
S1-O9	1.4647(13)	1.4664(9)	1.4654(10)	1.4652(10)	1.464(2)	1.4651(9)	1.4602(10)	1.4665(11)	1.4668(10)
S1-O8	1.466(2)	1.4674(15)	1.4668(18)	1.4681(16)	1.468(3)	1.4670(15)	1.4637(15)	1.4683(19)	1.4690(17)
S1-O10	1.4765(19)	1.4794(14)	1.4800(17)	1.4773(16)	1.477(3)	1.4777(15)	1.4732(14)	1.4775(18)	1.4788(17)
C3-C4	1.512(4)	1.514(3)	1.513(3)	1.511(3)	1.500(8)	1.514(3)	1.510(3)	1.518(4)	1.513(3)
N3-C5	1.466(3)	1.470(2)	1.470(3)	1.470(3)	1.473(6)	1.470(3)	1.465(3)	1.470(3)	1.470(3)
C6-O5	1.201(3)	1.205(2)	1.201(2)	1.202(2)	1.202(5)	1.201(2)	1.197(2)	1.205(2)	1.206(2)
C6-O6	1.303(2)	1.3026(18)	1.304(2)	1.304(2)	1.298(4)	1.302(2)	1.3013(19)	1.303(2)	1.302(2)
C6-C5	1.511(3)	1.5102(19)	1.512(2)	1.511(2)	1.509(4)	1.515(2)	1.508(2)	1.512(2)	1.514(2)
S1-O7	1.4833(13)	1.4847(9)	1.4838(11)	1.4832(10)	1.484(2)	1.4840(10)	1.4799(10)	1.4852(11)	1.4864(11)
O1-C2	1.230(4)	1.229(3)	1.231(3)	1.232(3)	1.218(7)	1.229(3)	1.229(3)	1.234(3)	1.229(3)
O2-C2	1.284(4)	1.287(2)	1.285(3)	1.286(3)	1.280(6)	1.286(3)	1.282(3)	1.285(3)	1.285(3)
N2-C3	1.470(4)	1.468(3)	1.467(3)	1.466(3)	1.460(7)	1.461(3)	1.461(3)	1.463(4)	1.467(3)
O3-C4	1.209(4)	1.216(3)	1.216(3)	1.212(3)	1.223(7)	1.216(3)	1.209(3)	1.212(3)	1.216(3)

Таблица 2. Значения валентных углов связей в кристаллах ТГС выращенных из различных маточных растворов, градусы (в скобках приведены погрешности измерений)**Table 2.** Values of valence bond angles in TGS crystals grown from various parent solutions, degrees (measurement errors are given in parentheses)

Угол Angle	ТО-Ат к ИФН-γ TP-Abs to IFN-γ			ТО ФСБ TP-PBS			BCP AAS		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
N1-C1-C2	111.4(3)	111.42(17)	111.6(2)	111.5(2)	110.9(5)	111.31(18)	111.25(18)	111.3(2)	111.5(2)
O9-S1-O8	111.01(15)	111.28(11)	111.15(12)	111.12(12)	111.0(3)	111.13(11)	111.27(11)	111.10(13)	111.12(12)
O9-S1-O10	110.22(15)	110.06(11)	110.21(13)	110.27(12)	110.5(3)	110.30(11)	110.19(11)	110.29(13)	110.18(12)
O8-S1-O10	109.72(8)	109.78(6)	109.70(7)	109.65(7)	109.68(12)	109.72(6)	109.59(6)	109.74(7)	109.81(7)
O9-S1-O7	110.26(8)	110.24(6)	110.27(7)	110.29(7)	110.27(12)	110.25(6)	110.26(6)	110.21(7)	110.29(6)
O8-S1-O7	108.11(14)	108.02(10)	108.07(12)	108.00(11)	107.8(2)	107.99(10)	108.09(10)	108.11(13)	108.00(12)
O10-S1-O7	107.43(14)	107.35(10)	107.34(12)	107.41(12)	107.5(3)	107.36(11)	107.35(10)	107.30(13)	107.35(12)
O1-C2-O2	126.2(3)	126.12(19)	126.2(2)	126.1(2)	127.1(6)	126.2(2)	126.1(2)	125.7(3)	126.2(2)
O1-C2-C1	120.4(2)	120.49(17)	120.5(2)	120.52(19)	120.6(4)	120.68(18)	120.62(17)	120.8(2)	120.5(2)
O2-C2-C1	113.4(3)	113.40(19)	113.3(2)	113.3(2)	112.3(5)	113.1(2)	113.2(2)	113.5(2)	113.3(2)
N2-C3-C4	110.8(3)	110.79(16)	111.0(2)	110.8(2)	111.7(5)	111.01(18)	110.81(18)	111.1(2)	111.0(2)
O5-C6-O6	125.2(2)	125.10(14)	125.04(17)	125.09(16)	125.3(3)	125.19(15)	124.99(15)	124.99(17)	125.07(16)
O5-C6-C5	121.6(2)	121.59(14)	121.71(17)	121.76(16)	121.2(3)	121.64(16)	121.72(15)	121.62(17)	121.51(16)
O6-C6-C5	113.24(17)	113.30(12)	113.25(15)	113.14(14)	113.4(3)	113.17(13)	113.28(13)	113.39(15)	113.43(14)
N3-C5-C6	112.17(18)	111.84(13)	111.92(15)	111.97(14)	111.8(3)	111.80(14)	111.87(13)	111.88(16)	111.85(15)
O3-C4-O4	126.2(3)	126.5(2)	126.2(2)	126.1(2)	125.0(6)	126.2(2)	126.3(2)	126.6(3)	126.2(2)
O3-C4-C3	122.2(3)	121.81(17)	121.8(2)	122.1(2)	122.1(5)	121.77(19)	121.98(18)	121.7(2)	121.9(2)
O4-C4-C3	111.5(3)	111.71(19)	111.9(2)	111.8(2)	112.8(5)	112.0(2)	111.7(2)	111.6(3)	111.9(2)

В результате статистического анализа с помощью критерия Манна-Уитни показано, что интенсивность полосы на 1671 см^{-1} для образцов, полученных в присутствии ТО-Ат к ИФН-γ, статистически значимо превышала интенсивность одноименной полосы для образцов, выращенных в присутствии ТО-ФСБ ($p < 0.05$) (рис. 5в). Колебательная мода на 1671 см^{-1} в КР-спектрах кристаллов ТГС соответствует валентным колебаниям С=О группы (колебания растяжения-сжатия) [27]. Данные группы атомов задействованы в водородном связывании отдельных молекул глицина в цепочки (известно, что глициновая группа G3

упорядочивается в цепочки с помощью связей N3-N3В...O3, а глициновые группы G1 и G2 образуют димеры с помощью связей O2-N2...N4-O4) [28]. Более активное связывание молекул глицина (со степенью заселенности водородных связей протонами, близкой к единице по данной позиции) приводит к уменьшению интенсивности валентных колебаний двойной связи С=О и к уменьшению интенсивности соответствующей колебательной моды КР-спектра. Соответственно, в случае уменьшения степени заселенности позиций водородных связей в глициновых димерах и цепочках наблюдается увеличение интенсивности колебательной

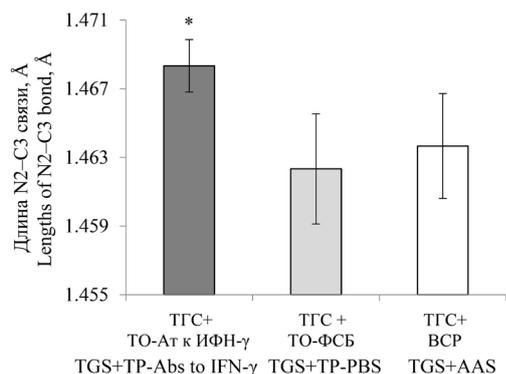


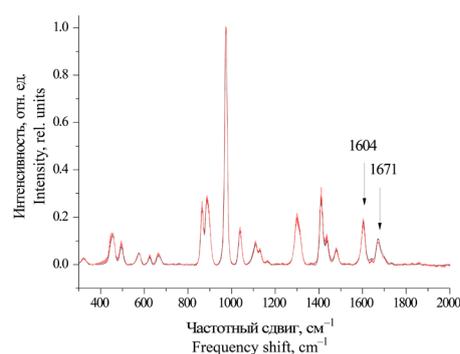
Рис. 4. Среднее значение длин валентной связи N2–C3 для кристаллов ТГС, выращенных из раствора, содержащего ТО-Ат к ИФН-γ, а также из контрольных растворов (среднее ± стандартное отклонение (M ± Sd)). * $p < 0.05$ относительно интенсивности для кристаллов ТГС из раствора, содержащего ТО-ФСБ.

Fig. 4. Average value of the N2–C3 valence bond lengths for TGS crystals grown from a solution containing TP-Abs to IFN-γ, as well as from control solutions (Mean ± Standard deviation (M ± Sd)). * $p < 0.05$ relative to the intensity for TGS crystals from a solution containing the TP-PBS.

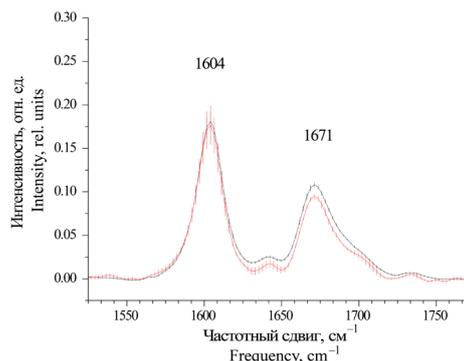
моды на 1671 см^{-1} . Таким образом, данный параметр позволяет косвенно сравнивать между собой группы образцов кристаллов ТГС по степени заселенности позиций водородных связей. Различия интенсивности колебаний и поляризуемости, вероятные в данном случае, могут быть вызваны небольшим изменением микроокружения данных связей в молекуле глицина, стабилизация цвиттер-ионного конформера которого вероятнее всего происходит с участием одной молекулы воды [29].

Таким образом, по результатам исследований кристалла методом КР-спектроскопии показано, что в образце кристалла ТГС, полученного в присутствии ТО-Ат к ИФН-γ, формируется меньшее количество водородных связей.

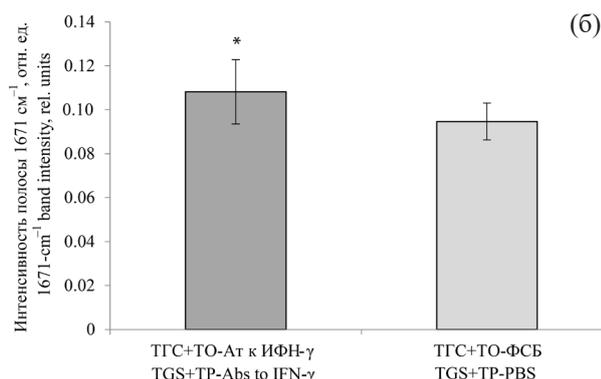
По данным РСА мы наблюдаем изменение длины связи N2–C3 внутри одной молекулы. Известно, что в кристаллах группы ТГС имеет место прыжковый протонный механизм перемещения протонов по сетке водородных связей ОН—О [30]. Различия в степени заселенности



(а)



(б)



(в)

Рис. 5. (а) КР-спектры, полученные с грани типа 2 кристаллов, выращенных в присутствии ТО-Ат к ИФН-γ (черная линия) и ТО-ФСБ (красная линия). (б) Участок спектров в более крупном масштабе. (в) Интенсивность КР-полосы с $\nu = 1671\text{ см}^{-1}$ для кристаллов ТГС, выращенных из раствора, содержащего ТО-Ат к ИФН-γ (M ± Sd); * $p < 0.05$ относительно интенсивности для кристаллов ТГС из раствора, содержащего ТО-ФСБ.

Fig. 5. (a) RAMAN spectra obtained from the type 2 facet of crystals grown in the presence of TP-Abs to IFN-γ (black line) and TP-PBS (red line). (b) Spectral region on a larger scale. (c) Intensity of the Raman band with $\nu = 1671\text{ см}^{-1}$ for TGS crystals grown from a solution containing TP-Abs to IFN-γ (M ± Sd); * $p < 0.05$ relative to the intensity for TGS crystals from a solution containing the TP-PBS.

Таблица 3. Интенсивность характерных полос на 1671 и 1604 см⁻¹
 Table 3. Intensity of characteristic bands at 1671 and 1604 cm⁻¹

Интенсивность полосы 1671 см ⁻¹ Band intensity at 1671 cm ⁻¹		Интенсивность полосы 1604 см ⁻¹ Band intensity at 1604 cm ⁻¹	
Кристаллы ТГС, полученные из раствора, содержащего ТО-Ат к ИФН-γ TGS crystals obtained from a solution containing TP-Abs to IFN-γ	Кристаллы ТГС, полученные из раствора, содержащего ТО-ФСБ TGS crystals obtained from a solution containing TP-PBS	Кристаллы ТГС, полученные из раствора, содержащего ТО-Ат к ИФН-γ TGS crystals obtained from a solution containing TP-Abs to IFN-γ	Кристаллы ТГС, полученные из раствора, содержащего ТО-ФСБ TGS crystals obtained from a solution containing TP-PBS
0.11095	0.08676	0.17695	0.10601
0.12549	0.08759	0.22240	0.09830
0.10790	0.09273	0.17639	0.10012
0.11084	0.10294	0.14632	0.20799
0.07034	0.11127	0.08469	0.24110
0.11334	0.09324	0.13901	0.22482
0.10890	0.08996	0.13426	0.21202
0.13704	0.09287	0.28414	0.22250
0.12293	–	0.25905	–
0.12321	–	0.25545	–
0.12234	–	0.22994	–
0.12176	–	0.22812	–
0.11706	–	0.22272	–
0.09194	–	0.17393	–
0.10321	–	0.11153	–
0.09831	–	0.18336	–
0.09902	–	0.17805	–
0.10156	–	0.17666	–
0.09457	–	0.17712	–
0.10626	–	0.14743	–
0.09664	–	0.14155	–
0.09604	–	0.13451	–

протонами позиций водородных связей могут обуславливать наблюдаемую разницу в длинах связей N2–C3. В кристалле, выращенном в присутствии ТО-Ат к ИФН-γ, данная связь оказывается длиннее, чем в кристаллах, выращенных

из контрольных растворов (ТО-ФСБ и ВСР). Это означает уменьшение количества водородных связей. Данный вывод подтверждается результатами, полученными в исследованиях с помощью КР-спектроскопии.

Резюмируя полученные данные, мы можем сделать вывод, что обоими методами показано, что в образце кристалла ТГС, полученного в присутствии ТО-Ат к ИФН- γ , формируется меньшее количество водородных связей, по сравнению с кристаллами, выращенными из контрольных растворов (ТО-ФСБ и ВСР). Действие ТО-Ат к ИФН- γ , направленное не на свою мишень, вероятно, связано с влиянием на рост ТГС водного раствора, обретшего в процессе технологической обработки новые по сравнению с контрольными растворами свойства. Это соответствует полученным ранее данным о реализации эффекта технологически обработанных белков через влияние на гидратные оболочки молекулы мишени [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя полученные экспериментальные результаты, можно сделать вывод, что основное проявление влияния раствора ТО-Ат, применявшегося при выращивании кристаллов ТГС, на свойства этих кристаллов выражается в изменении свойств протонной подрешетки кристалла как структурной составляющей кристалла, наиболее чувствительной к влияниям внешних факторов. Ранее показана высокая важность воды в реализации электрических свойств кристаллов, поэтому в дальнейшем интерес представляет изучение не только структуры, но и свойств кристаллов, выращенных с применением ВСР, подвергнувшихся различным видам технологической обработки.

Благодарности

Работа финансировалась НПФ «МАТЕРИА МЕДИКА ХОЛДИНГ», Москва, Россия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яценко О.Б., Чудотворцев И.Г., Стеханова Ж.Д., Миловидова С.Д., Рогазинская О.В. Плотность и содержание воды в кристаллах триглицинсульфата. *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2006;(2):117–121.
2. Епифанов Г.И. *Физика твердого тела*. М.: Высшая школа; 1977. 288 с.
3. Лайнс М., Гласс А. *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*: пер. с англ. М.: Мир; 1981. 736 с.

Acknowledgments

The work was financially supported by *Materia Medica Holding, Moscow, Russia*.

Вклад авторов

- Г.О. Степанов** – анализ данных, концептуализация, написание первоначальной версии статьи;
Н.Н. Родионова – анализ данных, концептуализация, написание первоначальной версии статьи;
Р.Р. Константинов – анализ данных, редактирование статьи;
К.А. Субботин – научное консультирование, редактирование статьи.

Authors' contributions

- G.O. Stepanov** – data analysis, conceptualization, writing the text of the initial draft;
N.N. Rodionova – data analysis, conceptualization, writing the text of the initial draft;
R.R. Konstantinov – data analysis, editing the article;
K.A. Subbotin – counseling, editing the article.

Конфликт интересов

Авторы заявили о следующих потенциальных конфликтах интересов в связи с авторством и/или публикацией этой статьи: Степанов Г.О., Родионова Н.Н., Константинов Р.Р. являются сотрудниками НПФ «МАТЕРИА МЕДИКА ХОЛДИНГ». НПФ «МАТЕРИА МЕДИКА ХОЛДИНГ» приняла решение опубликовать работу и покрыла расходы, связанные с публикацией статьи, оплачивала проведение экспериментальных работ, принимала участие в написании рукописи.

Conflict of interest

The authors declared the following potential conflicts of interest in connection with the authorship and/or publication of this article: G.O. Stepanov, N.N. Rodionova, and R.R. Konstantinov are employees of *Materia Medica Holding*. *Materia Medica Holding* decided to publish the work and covered the costs associated with the publication of the article, paid for the experimental work, participated in the writing of the manuscript.

REFERENCES

1. Yacenko O.B., Chudotvortsev I.G., Stekhanova G.D., Milovidova S.D., Rogazinskaya O.V. Density and contents of water in triglycinesulfate crystals. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya* = *Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*. 2006;(2):117–121 (in Russ.).
2. Epifanov G.I. *Fizika tverdogo tela (Solid State Physics)*. Moscow: Vysshaya shkola; 1977. 288 p. (in Russ.).

4. Стеханова Ж.Д., Яценко О.Б., Миловидова С.Д., Сидоркин А.С., Рогазинская О.В., Юрьев А.Н. Диэлектрические свойства кристаллов триглицинсульфата, выращенных из водных растворов при температурах ниже 0°C. *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2004;(2):46–49.
5. Стеханова Ж.Д., Яценко О.Б., Миловидова С.Д., Сидоркин А.С., Рогазинская О.В. Свойства кристаллов триглицинсульфата, выращенных из водных растворов. *Журн. прикладной химии*. 2005;78(1):45–51.
6. Epstein O. The spatial homeostasis hypothesis. *Symmetry*. 2018;10(4):103. <https://doi.org/10.3390/sym10040103>
7. Рыжкина И.С., Муртазина Л.И., Киселева Ю.В., Коновалов А.И. Самоорганизация и физико-химические свойства водных растворов антител к интерферону-гамма в сверхвысоком разведении. *Доклады Академии наук*. 2015;462(2):185–189. <https://doi.org/10.7868/S0869565215140170>
8. Ryzhkina I., Murtazina L., Gainutdinov K., Konovalov A. Diluted aqueous dispersed systems of 4-aminopyridine: The relationship of self-organization, physicochemical properties, and influence on the electrical characteristics of neurons. *Front. Chem.* 2021;9:623860. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.623860>
9. Коновалов А.И., Мальцева Е.Л., Рыжкина И.С., Муртазина Л.И., Киселева Ю.В., Каспаров В.В., Пальмина Н.П. Образование наноассоциатов – фактор, определяющий физико-химические и биологические свойства высоко-разбавленных водных растворов. *Доклады Академии наук*. 2014;456(5):561–564. <https://doi.org/10.7868/S0869565214170174>
10. Лобышев В.И. Биологическая активность малых и сверхмалых концентраций. *Биофизика*. 2022;67(4):658–670. <https://doi.org/10.31857/S0006302922040044>
11. Lobyshev V.I. Dielectric characteristics of highly diluted aqueous diclofenac solutions in the frequency range of 20 Hz to 10 MHz. *Phys. Wave Phen.* 2019;27(2):119–127. <https://doi.org/10.3103/S1541308X19020067>
12. Lobyshev V.I. Evolution of high-frequency conductivity of pure water samples subjected to mechanical action: effect of a hypomagnetic field. *Phys. Wave Phen.* 2021;29(2):98–101. <https://doi.org/10.3103/S1541308X21020084>
13. Yablonskaya O., Buravleva E., Novikov K., Voeikov V. Peculiarities of the physicochemical properties of hydrated C60 fullerene solutions in a wide range of dilutions. *Front. Phys.* 2021;9:627265. <https://doi.org/10.3389/fphys.2021.627265>
14. Белов В.В., Беляева И.А., Шматов Г.П., Зубарева Г.М., Пальмина Н.П. ИК-спектроскопия тонких слоев воды и механизм действия α -токоферола в малых дозах. *Доклады Академии наук*. 2011;439(1):68–71.
15. Бревик И., Шаповалов А.В. Эффекты низкой концентрации в водных растворах в рамках фрактального подхода. *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2022;65(2):3–13. <https://doi.org/10.17223/00213411/65/2/3>
16. Shishkina A.V., Ksenofontov A.A., Penkov N.V., Vener M.V. Diclofenac ion hydration: experimental and theoretical search for anion pairs. *Molecules*. 2022;27(10):3350. <https://doi.org/10.3390/molecules27103350>
17. Slatinskaya O.V., Pyrkov Yu.N., Filatova S.A., Guryev D.A., Penkov N.V. Study of the effect of europium acetate on the intermolecular properties of water. *Front. Phys.* 2021;9:641110. <https://doi.org/10.3389/fphys.2021.641110>
18. Penkov N.V. Peculiarities of the perturbation of water structure by ions with various hydration in concentrated solutions of CaCl₂, CsCl, KBr, and KI. *Phys. Wave Phen.* 2019;27(2):128–134. <https://doi.org/10.3103/S1541308X19020079>
3. Lines M., Glass A. *Segnetoelektriki i rodstvennye im materialy (Ferroelectrics and Related Materials)*. Transl. from. Engl. Moscow: Mir; 1981. 736 p. (in Russ.).
[Lines M.E., Glass A.M. *Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford: Clarendon Press; 1977. 680 p.]
4. Stekhanova Zh.D., Yatsenko O.B., Milovidova S.D., Sidorkin A.S., Rogazinskaya O.V., Yur'ev A.N. Dielectric properties of crystals triglycine sulfate, grown from aqueous solutions at the temperatures below 0°C. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya = Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*. 2004;(2):46–49 (in Russ.).
5. Stekhanova Z.D., Yatsenko O.B., Milovidova S.D., et al. Properties of Triglycine Sulfate Crystals Grown from Aqueous Solutions. *Russ. J. Appl. Chem.* 2005;78(1):42–49. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0228-9>
[Original Russian Text: Stekhanova Z.D., Yatsenko O.B., Milovidova S.D., Sidorkin A.S., Rogazinskaya O.V. Properties of Triglycine Sulfate Crystals Grown from Aqueous Solutions. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 2005;78(1):45–51 (in Russ.).]
6. Epstein O. The spatial homeostasis hypothesis. *Symmetry*. 2018;10(4):103. <https://doi.org/10.3390/sym10040103>
7. Ryzhkina I.S., Murtazina L.I., Kiseleva Ju.V., et al. Self-organization and physicochemical properties of aqueous solutions of the antibodies to interferon gamma at ultrahigh dilution. *Dokl. Phys. Chem.* 2015;462(1):110–114. <https://doi.org/10.1134/S0012501615050048>
[Original Russian Text: Ryzhkina I.S., Murtazina L.I., Kiseleva Ju.V., Konovalov A.I. Self-organization and physicochemical properties of aqueous solutions of the antibodies to interferon gamma at ultrahigh dilution. *Doklady Akademii Nauk*. 2015;462(2):185–189 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0869565215140170>]
8. Ryzhkina I., Murtazina L., Gainutdinov K., Konovalov A. Diluted aqueous dispersed systems of 4-aminopyridine: The relationship of self-organization, physicochemical properties, and influence on the electrical characteristics of neurons. *Front. Chem.* 2021;9:623860. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.623860>
9. Konovalov A.I., Mal'tseva E.L., Ryzhkina I.S., et al. Formation of nanoassociates is a factor determining physicochemical and biological properties of highly diluted aqueous solutions. *Dokl. Phys. Chem.* 2014;456(2):86–89. <https://doi.org/10.1134/S0012501614060050>
[Original Russian Text: Konovalov A.I., Ryzhkina I.S., Murtazina L.I., Kiseleva Y.V., Mal'tseva E.L., Kasparov V.V., Pal'mina N.P. Formation of nanoassociates is a factor determining physicochemical and biological properties of highly diluted aqueous solutions. *Doklady Akademii Nauk*. 2014;456(5):561–564 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0869565214170174>]
10. Lobyshev V.I. Biological activity of solutions of substances at low and ultra low concentrations. *Biophysic.* 2022;67(4):523–533. <https://doi.org/10.1134/S0006350922040145>
[Original Russian Text: Lobyshev V.I. Biological activity of solutions of substances at low and ultra low concentrations. *Biofizika*. 2022;67(4):658–670 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0006302922040044>]
11. Lobyshev V.I. Dielectric characteristics of highly diluted aqueous diclofenac solutions in the frequency range of 20 Hz to 10 MHz. *Phys. Wave Phen.* 2019;27(2):119–127. <https://doi.org/10.3103/S1541308X19020067>

19. Penkov N., Fesenko E. Development of terahertz time-domain spectroscopy for properties analysis of highly diluted antibodies. *Appl. Sci.* 2020;10(21):7736. <https://doi.org/10.3390/app10217736>
20. Penkov N. Antibodies processed using high dilution technology distantly change structural properties of IFN γ aqueous solution. *Pharmaceutics.* 2021;13(11):1864. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13111864>
21. Tarasov S.A., Gorbunov E.A., Don E.S., Emelyanova A.G., Kovalchuk A.L., Yanamala N., Schleker A.S.S., Klein-Seetharaman J., Groenestein R., Tafani J-P., van der Meide P., Epstein O.I. Insights into the mechanism of action of highly diluted biologics. *J. Immunol.* 2020;205(5):1345–1354. <https://doi.org/10.4049/jimmunol.2000098>
22. Woods K.N. Modeling of protein hydration dynamics is supported by THz spectroscopy of highly diluted solutions. *Front. Chem.* 2023;11:1131935. <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1131935>
23. Bunkin N.F., Shkirin A.V., Ninham B.W., Chirikov S.N., Chaikov L.L., Penkov N.V., Kozlov V.A., Gudkov S.V. Shaking-induced aggregation and flotation in immunoglobulin dispersions: differences between water and water-ethanol mixtures. *ACS Omega.* 2020;5(24):14689–14701. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01444>
24. Chikramane P.S., Kalita D., Suresh A.K., Kane S.G., Bellare J.R. Why extreme dilutions reach non-zero asymptotes: a nanoparticulate hypothesis based on froth flotation. *Langmuir.* 2012;28(45):15864–15875. <https://doi.org/10.1021/la303477s>
25. Вайнштейн Б.К. *Современная кристаллография*: в 4 т. Т. 3. *Образование кристаллов*. М.: Наука; 1980. 408 с.
26. Колдобская М.Ф., Гаврилова И.В. Выращивание крупных ограненных кристаллов ТГС в лабораторных условиях. В сб.: *Рост кристаллов*. М.: АН СССР; 1961. Т. 3. С. 278–282.
27. Malekfar R., Daraei A. Raman scattering and electrical properties of TGS:PCo (9%) crystal as ambient temperature IR detector. *Acta Physica Polonica A.* 2008;114(4):859–867. <http://doi.org/10.12693/APhysPo-1A.114.859>
28. Zheludev I.S. *Physics of Crystalline Dielectrics*. V. 1. *Crystallography and Spontaneous Polarization*. New York: Springer; 1971. 346 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8076-4>
29. Крауклис И.В., Тулуб А.В., Головин А.В., Челибанов В.П. Спектры комбинационного рассеяния света глицина и их моделирование в дискретно-континуальной модели сольватной оболочки воды. *Оптика и спектроскопия.* 2020;128(10):1488–1491. <https://doi.org/10.21883/OS.2020.10.50019.161-20>
30. Гаврилова Н.Д., Малышкина И.А. Влияние изменений в структуре сетки водородных связей воды на электрофизические свойства систем «матрица-вода» при ступенчатом нагреве. *Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия.* 2018;(6):74–80. URL: <http://vmu.phys.msu.ru/file/2018/6/18-6-074.pdf>
12. Lobyshev V.I. Evolution of high-frequency conductivity of pure water samples subjected to mechanical action: effect of a hypomagnetic field. *Phys. Wave Phen.* 2021;29(2):98–101. <https://doi.org/10.3103/S1541308X21020084>
13. Yablonskaya O., Buravleva E., Novikov K., Voeikov V. Peculiarities of the physicochemical properties of hydrated C60 fullerene solutions in a wide range of dilutions. *Front. Phys.* 2021;9:627265. <https://doi.org/10.3389/fphy.2021.627265>
14. Belov V.V., Belyaeva I.A., Shmatov G.P., et al. IR spectroscopy of thin water layers and the mechanism of action α -tocopherol in ultra low concentrations. *Dokl. Phys. Chem.* 2011;439(1):123–126. <https://doi.org/10.1134/S0012501611070013>
[Original Russian Text: Belov V.V., Belyaeva I.A., Shmatov G.P., Zubareva G.M., Palmina N.P. IR spectroscopy of thin water layers and the mechanism of action α -tocopherol in ultra low concentrations. *Doklady Akademii Nauk.* 2011;439(1):68–71 (in Russ.)]
15. Brevik I., Shapovalov A.V. Effects of low concentration in aqueous solutions within the fractal approach. *Russ. Phys. J.* 2022;65(2):197–207 (in Russ.). <https://doi.org/10.1007/s11182-022-02623-3>
[Original Russian Text: Brevik I., Shapovalov A.V. Effects of low concentration in aqueous solutions within the fractal approach. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Fizika.* 2022;65(2):3–13 (in Russ.). <https://doi.org/10.17223/00213411/65/2/3>]
16. Shishkina A.V., Ksenofontov A.A., Penkov N.V., Vener M.V. Diclofenac ion hydration: experimental and theoretical search for anion pairs. *Molecules.* 2022;27(10):3350. <https://doi.org/10.3390/molecules27103350>
17. Slatinskaya O.V., Pyrkov Yu.N., Filatova S.A., Guryev D.A., Penkov N.V. Study of the effect of europium acetate on the intermolecular properties of water. *Front. Phys.* 2021;9:641110. <https://doi.org/10.3389/fphy.2021.641110>
18. Penkov N.V. Peculiarities of the perturbation of water structure by ions with various hydration in concentrated solutions of CaCl $_2$, CsCl, KBr, and KI. *Phys. Wave Phen.* 2019;27(2):128–134. <https://doi.org/10.3103/S1541308X19020079>
19. Penkov N., Fesenko E. Development of terahertz time-domain spectroscopy for properties analysis of highly diluted antibodies. *Appl. Sci.* 2020;10(21):7736. <https://doi.org/10.3390/app10217736>
20. Penkov N. Antibodies processed using high dilution technology distantly change structural properties of IFN γ aqueous solution. *Pharmaceutics.* 2021;13(11):1864. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13111864>
21. Tarasov S.A., Gorbunov E.A., Don E.S., Emelyanova A.G., Kovalchuk A.L., Yanamala N., Schleker A.S.S., Klein-Seetharaman J., Groenestein R., Tafani J-P., van der Meide P., Epstein O.I. Insights into the mechanism of action of highly diluted biologics. *J. Immunol.* 2020;205(5):1345–1354. <https://doi.org/10.4049/jimmunol.2000098>
22. Woods K.N. Modeling of protein hydration dynamics is supported by THz spectroscopy of highly diluted solutions. *Front. Chem.* 2023;11:1131935. <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1131935>
23. Bunkin N.F., Shkirin A.V., Ninham B.W., Chirikov S.N., Chaikov L.L., Penkov N.V., Kozlov V.A., Gudkov S.V. Shaking-induced aggregation and flotation in immunoglobulin dispersions: differences between water and water-ethanol mixtures. *ACS Omega.* 2020;5(24):14689–14701. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01444>

24. Chikramane P.S., Kalita D., Suresh A.K., Kane S.G., Bellare J.R. Why extreme dilutions reach non-zero asymptotes: a nanoparticulate hypothesis based on froth flotation. *Langmuir*. 2012;28(45):15864–15875. <https://doi.org/10.1021/la303477s>

25. Vainshtein B.K. *Sovremennaya kristallografiya*: v 4 t. T. 3. *Obrazovanie kristallov (Modern Crystallography: in 4 v. Vol. 3. Formation of Crystals)*. Moscow: Nauka; 1980. 408 p. (in Russ.).

26. Koldobskaya M.F., Gavrilova I.V. Growing large faceted TGS crystals in laboratory conditions. In: *Rost kristallov (Crystal Growth)*. Moscow: AN USSR; 1961. V. 3. P. 278–282 (in Russ.).

27. Malekfar R., Daraei A. Raman scattering and electrical properties of TGS:PCo (9%) crystal as ambient temperature IR detector. *Acta Physica Polonica A*. 2008;114(4):859–867. <http://doi.org/10.12693/APhysPolA.114.859>

28. Zheludev I.S. *Physics of Crystalline Dielectrics*. V. 1. *Crystallography and Spontaneous Polarization*. New York: Springer; 1971. 346 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8076-4>

29. Krauklis I.V., Tulub A.V., Golovin A.V., et al. Raman spectra of glycine and their modeling in terms of the discrete–continuum model of their water solvation shell. *Opt. Spectrosc.* 2020;128(10):1598–1601. <https://doi.org/10.1134/S0030400X20100161>

[Original Russian Text: Krauklis I.V., Tulub A.V., Golovin A.V., Chelibanov V.P. Raman spectra of glycine and their modeling in terms of the discrete–continuum model of their water solvation shell. *Optika i Spektroskopiya*. 2020;128(10):1488–1491 (in Russ.). <https://doi.org/10.21883/OS.2020.10.50019.161-20>]

30. Gavrilova N.D., Malyshkina I. A. The influence of changes in the structure of hydrogen bonds of water on the electrophysical properties of matrix-water systems in stepwise heating. *Moscow Univ. Phys.* 2018;73(6):651–658. <https://doi.org/10.3103/S0027134918060127>

[Original Russian Text: Gavrilova N.D., Malyshkina I. A. The influence of changes in the structure of hydrogen bonds of water on the electrophysical properties of matrix-water systems in stepwise heating. *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Seriya 3. Fizika. Astronomiya*. 2018;(6):74–80 (in Russ.). URL: <http://vmu.phys.msu.ru/file/2018/6/18-6-074.pdf>]

Об авторах:

Степанов Герман Олегович, к.б.н., ведущий научный сотрудник, ООО «НПФ «Материя Медика Холдинг» (129272, Россия, Москва, ул. Трифоновская, д. 47, стр. 1). E-mail: stepanovgo@materiamedica.ru. Scopus Author ID 15046034100, <https://orcid.org/0000-0002-8576-9745>

Родионова Наталья Николаевна, к.б.н., руководитель физико-химических исследований, ООО «НПФ «Материя Медика Холдинг» (129272, Россия, Москва, ул. Трифоновская, д. 47, стр. 1). E-mail: rodionovann@materiamedica.ru. <https://orcid.org/0009-0001-7138-9063>

Константинов Роман Романович, научный сотрудник, ООО «НПФ «Материя Медика Холдинг» (129272, Россия, Москва, ул. Трифоновская, д. 47, стр. 1). E-mail: konstantinovrr@materiamedica.ru. <https://orcid.org/0009-0000-6692-2583>

Субботин Кирилл Анатольевич, к.т.н., заведующий отделом лазерных кристаллов и твердотельных лазеров, ФГБУН ФИЦ «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» (119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 38); доцент кафедры химии и технологии кристаллов, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская пл. д. 9). E-mail: soubbot1970@gmail.com. Scopus Author ID 6701562918, SPIN-код РИНЦ 7976-1488, <https://orcid.org/0000-0001-9590-7403>

About the authors:

German O. Stepanov, Cand. Sci. (Biol.), Senior Research, Materia Medica Holding, (47-1, Trifonovskaya ul., Moscow, 129272, Russia). E-mail: stepanovgo@materiamedica.ru. Scopus Author ID 15046034100, <https://orcid.org/0000-0002-8576-9745>

Natalia N. Rodionova, Cand. Sci. (Biol.), Head of Physicochemical Research, Materia Medica Holding, (47-1, Trifonovskaya ul., Moscow, 129272, Russia). E-mail: rodionovann@materiamedica.ru. <https://orcid.org/0009-0001-7138-9063>

Roman R. Konstantinov, Researcher, Materia Medica Holding, (47-1, Trifonovskaya ul., Moscow, 129272, Russia). E-mail: konstantinovrr@materiamedica.ru. <https://orcid.org/0009-0000-6692-2583>

Kirill A. Subbotin, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Department of Laser Crystals and Solid-State Lasers, Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences (38, Vavilova ul., Moscow, 119991, Russia); Associate Professor, Department of Chemistry and Technology of Crystals, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 125047, Russia). E-mail: soubbot1970@gmail.com. Scopus Author ID 6701562918, RSCI SPIN-code 7976-1488, <https://orcid.org/0000-0001-9590-7403>

*Поступила: 06.10.2023; получена после доработки: 03.11.2023; принята к опубликованию: 24.11.2023.
The article was submitted: October 06, 2023; approved after reviewing: November 03, 2023; accepted for publication: November 24, 2023.*

**СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ
И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

**SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS
AND POLYMERIC COMPOSITES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-534-548>

УДК 541.64:536.4



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Исследование набухания каучуков различной химической природы в сверхкритическом диоксиде углерода

С.Т. Михайлова^{1,✉}, С.В. Резниченко¹, Е.А. Красников², П.Ю. Цыганков², Н.В. Меньшутина², И.Д. Симонов-Емельянов¹

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125480 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: mst2904@mail.ru

Аннотация

Цели. Исследование набухания основных типов каучуков, применяющихся в резиновой промышленности, в диоксиде углерода, находящемся в сверхкритическом состоянии (СК-СО₂), для оценки возможности получения на их основе эластомерных материалов с пористыми структурами с использованием флюидной технологии.

Методы. Процесс набухания каучуков в СК-СО₂ и последующее их вспенивание проводили по специально разработанной методике на оригинальной установке, представляющей собой аппарат высокого давления с прозрачными окнами, позволяющими использовать оптическую методику непосредственного измерения геометрических размеров образцов в процессе набухания и вспенивания с помощью цифровой видеокамеры. Исследование пористой структуры вспененных каучуков проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Результаты. Получены экспериментальные кривые кинетики набухания в СК-СО₂ изопренового, бутадиенового, бутадиен-стирольного, этиленпропиленового, хлорпренового, этилен-акрилатного, силоксанового и фторорганического каучуков. Исследовано влияние температуры и давления на скорость и равновесную степень набухания. Определены коэффициенты диффузии СК-СО₂ в каучуках различной химической природы.

Выводы. Показано, что степень равновесного набухания каучуков в СК-СО₂ зависит от химической природы каучуков, не коррелирует с величиной их параметров растворимости, изменяется прямо пропорционально коэффициенту диффузии и увеличивается с ростом температуры и давления. Установлено, что независимо от степени набухания в СК-СО₂ все исследованные каучуки интенсивно вспениваются при резком сбросе давления. Размер образующихся пор составляет десятки микрон, что существенно меньше размера пор, образующихся при использовании химических порообразователей.

Ключевые слова: сверхкритическая флюидная технология, каучук, пористость, диоксид углерода, набухание

Для цитирования: Михайлова С.Т., Резниченко С.В., Красников Е.А., Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В., Симонов-Емельянов И.Д. Исследование набухания каучуков различной химической природы в сверхкритическом диоксиде углерода. *Тонкие химические технологии.* 2023;18(6):534–548. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-534-548>

RESEARCH ARTICLE

Swelling of rubbers of different chemical natures in supercritical carbon dioxide

Sakhaya T. Mikhailova^{1,✉}, Sergey V. Reznichenko¹, Evgeniy A. Krasnikov², Pavel Yu. Tsygankov², Natalia V. Menshutina², Igor D. Simonov-Emel'yanov¹

¹MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

²Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125480 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: mst2904@mail.ru

Abstract

Objectives. To investigate the swelling of the main types of rubbers used in the rubber industry in carbon dioxide in a supercritical state (SC-CO₂), in order to assess the possibility of obtaining elastomeric materials with porous structures using fluid technology, based on them.

Methods. The process of swelling of rubbers in SC-CO₂ and subsequent foaming was carried out according to a specially developed technique using the original installation. This is a high-pressure apparatus with transparent windows, allowing for the use of an optical technique to directly measure the geometric dimensions of samples during swelling and foaming using a digital video camera. The study of the porous structure of foamed rubbers was carried out using scanning electron microscopy.

Results. The study established experimental curves of the swelling kinetics in SC-CO₂ of isoprene, butadiene, styrene butadiene, ethylene propylene, chloroprene, ethylene acrylate, siloxane, and organofluorine rubbers. The influence of temperature and pressure on the rate and equilibrium degree of swelling was studied. The diffusion coefficients of SC-CO₂ in rubbers of various chemical natures were also determined.

Conclusions. It was shown that the equilibrium swelling degree of rubbers in SC-CO₂ depends on the chemical nature of rubbers. It does not correlate with the value of their solubility parameters, changes directly proportional to the diffusion coefficient and increases with increasing temperature and pressure. It was found that irrespective of the degree of swelling in SC-CO₂, all the rubbers studied are intensively foamed at a sharp pressure drop. The size of the pores formed is tens of microns: significantly smaller than the size of pores formed when chemical pore formers are used.

Keywords: supercritical fluid technology, rubber, porosity, carbon dioxide, swelling

For citation: Mikhailova S.T., Reznichenko S.V., Krasnikov E.A., Tsygankov P.Yu., Menshutina N.V., Simonov-Emel'yanov I.D. Swelling of rubbers of different chemical natures in supercritical carbon dioxide. *Tonk. Khim. Tekhnol.* = *Fine Chem. Technol.* 2023;18(6):534–548. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-534-548>

ВВЕДЕНИЕ

Пористые (вспененные) эластомерные материалы широко применяются во многих областях техники благодаря уникальным теплоизоляционным, звукоизоляционным и деформационным свойствам. Наличие пористой структуры в эластомерных материалах позволяет существенно уменьшить их плотность и снизить материалоемкость изделий.

В настоящее время для получения пористых эластомерных материалов в основном используются химические порообразователи, газообразные продукты разложения которых приводят к вспениванию резиновых смесей, а следующая за этим стадия вулканизации фиксирует сформированную пористую структуру. В качестве вспенивающих агентов в российской промышленности используются оксидибензолсульфонилгидразид и азодикарбонамид, имеющие температуру разложения 160 °С и 190 °С соответственно. Недостатками технологий получения пористых материалов с использованием химических порообразователей являются наличие в пористых структурах эластомерных материалов токсичных химических продуктов, представляющих опасность для человека и окружающей среды, и достаточно больших и плохо регулируемых по размерам пор,

что оказывает сильное влияние на механические свойства эластомерных материалов. Кроме того, высокие температуры разложения вспенивающих агентов, при которых может преждевременно начаться процесс вулканизации, и их высокая химическая активность не позволяют использовать эти порообразователи для получения пористых резин из резиновых смесей целого ряда рецептур.

Одним из перспективных направлений получения пористых полимерных материалов является использование флюидных технологий, успешно развиваемых в последние годы для получения, модификации и переработки полимеров [1].

Суть метода получения пористых полимерных материалов с использованием флюидов состоит в набухании полимерного материала в веществе, находящемся в сверхкритическом (СК) состоянии при повышенном давлении и последующем резком сбросе давления, приводящем к переходу этого вещества в газообразное состояние и порообразованию в полимерном материале [2].

Вещества, находящиеся в СК состоянии, имеют свойства промежуточные между свойствами жидкостей и газов. Так, в отличие от газов, они могут растворять многие органические и неорганические вещества, а в отличие от обычных жидкостей, СК жидкости могут сжиматься

при повышении давления и менять свои растворяющие способности с изменением давления и температуры [3–6].

Наиболее подходящим для получения эластомерных пористых материалов представляется диоксид углерода в СК состоянии (СК-СО₂) [7, 8]. Параметр растворимости СК-СО₂ может меняться в пределах от 2.7 до 15.0 МДж/м³ при изменении температуры и давления [9], т.е. он является растворителем для полимеров различной химической природы. Диоксид углерода может переходить в СК состояние при относительно невысокой температуре и небольшом давлении (минимальная температура ~31 °С, минимальное давление ~7.38 МПа). Кроме того, диоксид углерода является нетоксичным, негорючим и относительно недорогим веществом, существующим при нормальных условиях в газообразной форме, что облегчает его удаление после завершения процесса вспенивания.

В литературе имеется лишь небольшое число публикаций, относящихся к системным исследованиям процессов порообразования в эластомерах (в основном в эластомерах на основе полиорганосилоксанов) с использованием СК-СО₂ [10–15].

Цель данной работы — исследовать процессы набухания в среде СК-СО₂ основных типов каучуков, используемых в резиновой промышленности, для оценки возможности получения на их основе эластомерных материалов с пористыми структурами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Типы, торговые марки и некоторые характеристики исследованных каучуков приведены в табл. 1.

Таблица 1. Общие характеристики исследуемых каучуков
Table 1. General characteristics of the investigated rubbers

№	Тип каучука и марка, производитель, страна происхождения Rubber type, brand, manufacturer, and country of origin	ρ , г/см ³ ρ , g/cm ³	δ , МДж/м ³ δ , MJ/m ³	Формула мономерного звена Monomer formula	$T_{ст}$, °С T_G , °С	Вязкость по Муни ML (1+4) 100 °С Mooney viscosity ML (1+4) 100 °С
1	Натуральный, NR STR, Natural Art & Technology Co., Таиланд Natural, NR STR, Natural Art & Technology Co., Thailand	0.92	16.8	$(C_5H_8)_n$	-72	80–95
2	Полиизопреновый, СКИ-3, СИБУР Холдинг, Россия Polyisoprene, SKI-3, SIBUR, Russia	0.91	16.9	$(C_5H_8)_n$	-70	75–85
3	Бутадиен-нитрильный, БНКС-40 АН, СИБУР Холдинг, Россия Butadiene nitrile, BNKS-40 AN, SIBUR, Russia	0.96	18.8	$[-(CH_2-CH=CH-H_2)_n-(-CH(CN)-)]_m$	-20	100–120
4	Бутадиен-стирольный, ДССК1810Ф, Воронежсинтезкаучук, Россия Styrene-butadiene, DSSK-1810F, Voronezhskintezkauchuk, Russia	0.97	17.4	$[-(CH_2-CH=CH-CH_2)_m-CH(C_6H_5)-CH_2]_n$	-90	77–82
5	Этилен-пропиленовый, СКЭПТ-50, Уфаоргсинтез, Россия Ethylene-propylene, SKEPT-50, Ufaorgsintez, Russia	0.85	15.5	$[-CH_2CH_2-]_n-[-CH(CH_3)CH_2-]_m$	-58	55–60

Таблица 1. Окончание
Table 1. Continued

№	Тип каучука и марка, производитель, страна происхождения Rubber type, brand, manufacturer, and country of origin	ρ , г/см ³ ρ , g/cm ³	δ , МДж/м ³ δ , MJ/m ³	Формула мономерного звена Monomer formula	T_{cr} , °C T_G , °C	Вязкость по Муни ML (1+4) 100 °C Mooney viscosity ML (1+4) 100 °C
6	Силоксановый, СКТВ-1, ВНИИСК, Россия Siloxane, SKTV-1, S.V. Lebedev Institute of Synthetic Rubber, Russia	1.23	7.0–9.0	$(R-O)_n-(R'-SiO-)_m$	-120	–
7	Фторкаучук, СКФ-26, ГалоПолимер, Россия Fluorocarbon rubber, SKF-26, HaloPolymer, Russia	1.83	19.0 ¹	$[-CF_2-CH_2-CF_2-CF-(CF_3)]_n$	-15	80–105
8	Хлоропреновый каучук, Ваупрен® 611, Arlanxeo Holding B.V., Нидерланды Chloroprene rubber, Ваупрен® 611, Arlanxeo Holding B.V., The Netherlands	1.23	19.2	$(-H_2C-CCl=CH-CH_2-)_n$	-40	35–48
9	Этилен-акрилатный каучук, Vamac® Ultra LT, DuPont de Nemours, США Ethylene acrylate rubber, Vamac® Ultra LT, DuPont de Nemours, USA	0.98	–	$[-CH_2CH_2-]_n-[-CH_2-CH(COOCH_3)]_m-[-CH_2CHR]_k$	-30	11

Примечание: ρ – плотность каучука, г/см³; δ – параметр растворимости каучуков, МДж/м³ [16–18]; T_{cr} – температура стеклования, °C.

Note: ρ is the rubber density, g/cm³; δ is the rubber solubility parameter, MJ/m³ [16–18]; T_G is the glass transition temperature, °C.

Образцы для исследований готовили в соответствии со схемой, приведенной на рис. 1. Каучуки гомогенизировали на вальцах с фрикционным отношением 1:1.25 в течение нескольких минут, снимали их в виде пластин толщиной ~3 мм, из которых в гидравлическом прессе при температуре 100 °C формовали калиброванные пластины толщиной 2 мм. Из полученных пластин вырезали образцы в виде параллелепипеда с размерами по длине ~5 мм, по ширине ~3 мм, фиксируя в образцах направление сжатия по оси z и направления растекания по осям x и y .

Исследование процессов набухания каучуков в СК-CO₂ и последующего их вспенивания проводили по специально разработанной нами оптической методике непосредственного измерения линейных размеров образцов в трех координатах с использованием оригинальной установки, схема которой приведена на рис. 2.

Аппарат высокого давления был выполнен в виде стального цилиндра объемом 0.25 л и снабжен смотровыми окнами, изготовленными из борсиликатного стекла.

Для фиксации изменений размеров образцов, происходящих в ходе экспериментов, перед одним из окон помещали цифровую видеокамеру, напротив другого окна устанавливали электрическую лампу для подсветки образцов. В начале каждого эксперимента аппарат высокого давления осушали сжатым воздухом и продували диоксидом углерода высокой степени чистоты (99.99 %). Испытуемые образцы помещали в нагретый до заданной температуры аппарат высокого давления на специальную подставку. После этого в аппарат подавали диоксид углерода, который при заданном давлении и температуре переходил в СК состояние. С помощью видеокамеры фиксировали изменения линейных размеров

¹ Бокша М.Ю. Растворитель как рецептурный фактор управления процессом переработки и совмещения полимеров: автореф. дис. канд. техн. наук. М.: 2010. 24с. [Boksha M.Y. Solvent as a prescription factor for managing the process of processing and combining polymers: Cand. Sci. Thesis (Eng.). Moscow: 2010. 24 p.]

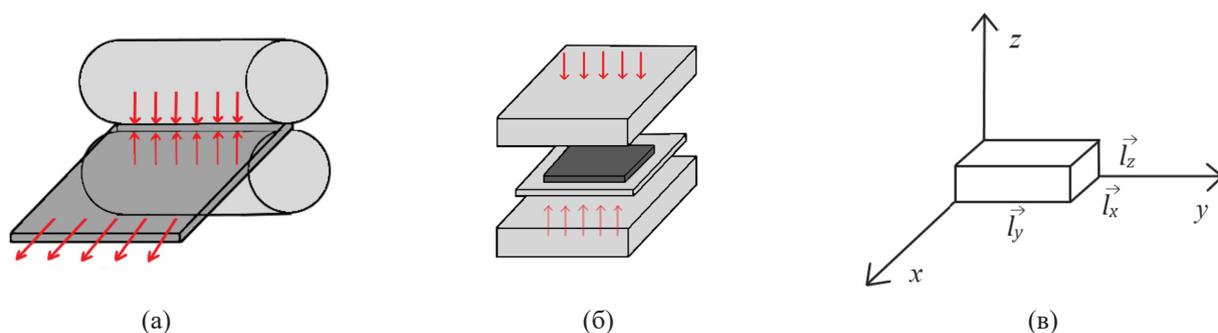


Рис. 1. Схема подготовки образца для набухания в СК-СО₂:
 (а) вальцевание; (б) прессование; (в) трехмерные координаты образца после прессования.
Fig. 1. Scheme of sample preparation for swelling in SC-CO₂:
 (a) rolling; (b) pressing; (c) three-dimensional coordinates of the sample after pressing.

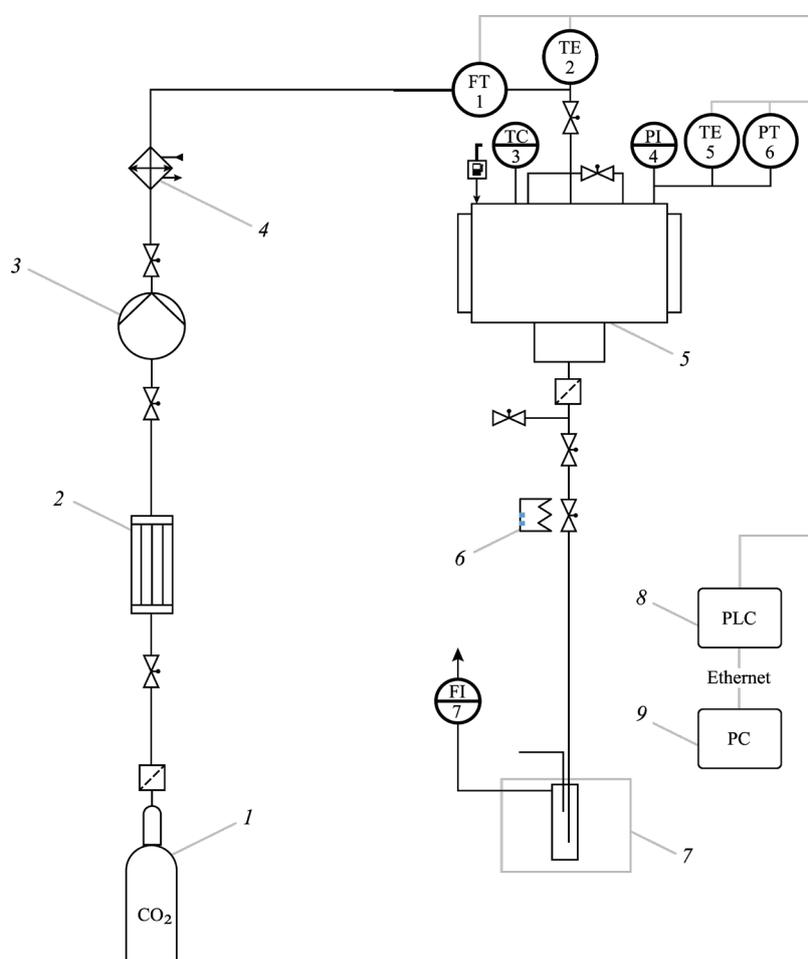


Рис. 2. Принципиальная схема установки для проведения процессов набухания в СК-СО₂:
 (1) баллон диоксида углерода (60 бар); (2) конденсатор; (3) насос; (4) теплообменник;
 (5) аппарат высокого давления объемом 250 мл; (6) нагревательный элемент;
 (7) сборник растворителя с охлаждающей рубашкой; (8) программируемый логический контроллер (PLC);
 (9) персональный компьютер (PC); PI4 — манометр; TC3 — регулятор температуры; FT5 — кориолисовый
 расходомер; TE2 и TE5 — преобразователи термоэлектрические; PT6 — датчик давления, FI7 — ротаметр.
Fig. 2. Principle scheme of the installation for swelling processes in SC-CO₂:
 (1) carbon dioxide cylinder (60 bar); (2) condenser; (3) pump; (4) heat exchanger; (5) 250 mL high-pressure
 apparatus; (6) heating element; (7) solvent collector with cooling jacket; (8) programmable logic controller (PLC);
 (9) personal computer (PC). PI4 — pressure gauge; TC3 — temperature controller; FT5 — Coriolis flowmeter;
 TE2 and TE5 — thermoelectric converters; PT6 — pressure transducer; FI7 — rotameter.

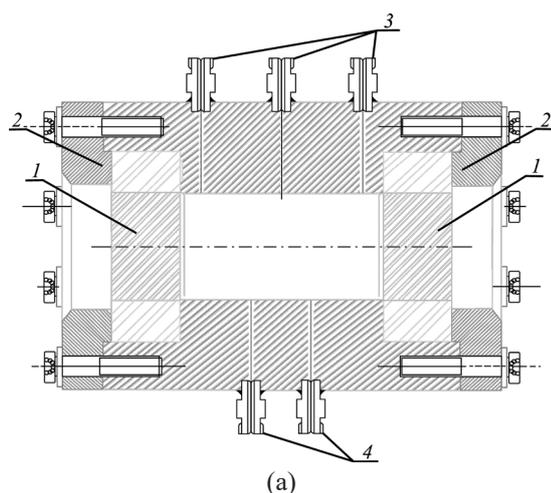


Рис. 3. (а) Эскиз аппарата высокого давления: (1) смотровые окна; (2) прижимной фланец; (3) входные патрубки; (4) выходные патрубки; (б) внешний вид аппарата со стороны смотрового окна.

Fig. 3. (a) Sketch of the high pressure apparatus: (1) inspection windows; (2) pressure flange; (3) inlet connections; (4) outlet connections. (b) External view of the apparatus from the side of the inspection window.

образцов по длине l_x , ширине l_y и высоте l_z в процессе их набухания в СК-СО₂. Точность измерения геометрических размеров образцов составляла ~5%.

Измеряя линейные размеры образцов в процессе набухания, рассчитывали величины объема набухающих образцов и строили кинетические кривые набухания.

Степень набухания S образцов в СК-СО₂ рассчитывали по формуле (1):

$$S = \frac{V_1 - V_0}{V_0} \times 100\%, \quad (1)$$

где V_1 — объем набухшего образца, V_0 — объем исходного образца каучука.

Изменение размеров Δl образцов в процессе набухания определяли по формуле (2):

$$\Delta l = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \times 100\%, \quad (2)$$

где l_1 — размер набухшего образца, мм, l_0 — размер исходного образца каучука, мм.

После завершения процесса набухания образцов до равновесного состояния осуществляли процесс их вспенивания, резко сбрасывая давление в аппарате, и фиксировали размеры вспененных образцов. Исследование пористой структуры вспененных каучуков проводили с использованием сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе EVO 10 (Zeiss, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные измерения размеров образцов каучуков в процессе их набухания показали, что набухание образцов по осям x , y и z происходит неравномерно (рис. 4): наблюдается существенное увеличение размеров образцов по оси z , соответствующей направлению сжатия образцов при прессовании, и небольшое изменение размеров образцов по осям x и y , соответствующим направлению деформации образцов при растекании. Причиной такого явления могут быть процессы ориентации макромолекул каучука в процессе его растекания по осям x и y при вальцевании и прессовании образцов [19]. Действительно, как показали эксперименты (рис. 5а), если отпрессованные образцы не вынимать сразу из пресса после формования, а оставить их в прессе при повышенной температуре (100 °С), ускоряющей переход ориентированных макромолекул каучука в равновесное неориентированное состояние, разница в степенях набухания образцов по трем осям постепенно уменьшается и исчезает. Аналогичные закономерности наблюдаются при использовании в качестве растворителя вместо СК-СО₂ толуола, степень набухания каучука в котором выше и ориентационные эффекты исчезают быстрее (рис. 5б).

Как показали предварительные эксперименты, наличие в образцах каучуков ориентированных макромолекул понижает величину равновесного объемного набухания каучуков. Поэтому для исследования кинетики набухания использовали образцы, выдержанные в прессе после формования в течение не менее 3 ч при температурах 90–180 °С для снятия ориентационных эффектов.

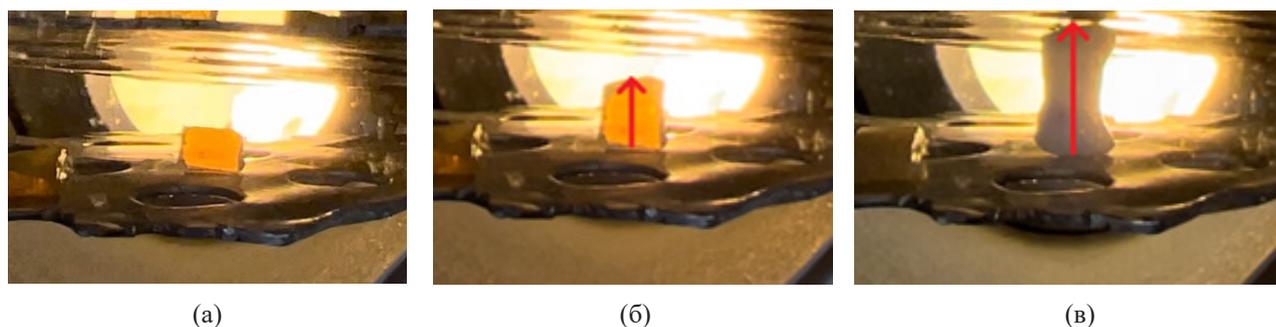


Рис. 4. Набухание каучука СКТВ-1 в СК-СО₂ при 50 °С и 15 МПа: (а) исходный образец, (б) 1 мин набухания, (в) 10 мин набухания.
Fig. 4. Swelling of SCTV-1 rubber in SC-CO₂ at 50 °C and 15 MPa: (a) original sample, (b) 1 min swelling, (c) 10 min swelling.

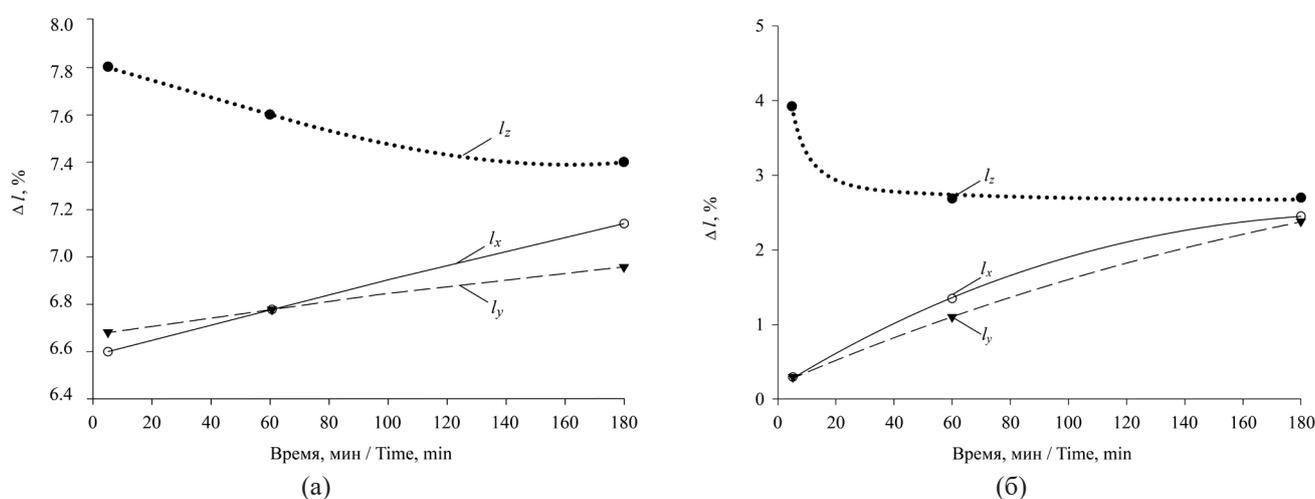


Рис. 5. Изменение линейных размеров образцов фторкаучука СКФ-26 в состоянии равновесного набухания в среде СК-СО₂ (а) и в толуоле (б) в зависимости от времени выдержки образцов при температуре 100 °С перед проведением их набухания.
Fig. 5. Variation of linear dimensions of SCF-26 fluorocarbon rubber samples in the state of equilibrium swelling in SC-CO₂ (a) and in toluene (b) as a function of the time of holding the samples at 100 °C before swelling.

На рис. 6 и 7 приведены типичные кинетические кривые набухания различных каучуков в СК-СО₂. Их характер свидетельствует об ограниченном набухании всех типов каучуков, когда, достигнув определенного предела, набухание прекращается. Набухшие образцы сохраняют форму и четкую границу раздела со сверхкритической средой.

Как известно, максимальная равновесная степень набухания полимеров определяется его природой и природой растворителя или сродством между ними, о степени которого на практике судят по близости их параметров растворимости. Действительно, как видно из рис. 6, максимальная степень набухания (около 100%) характерна для силиконового каучука, имеющего самое близкое значение параметра растворимости к параметру растворимости СК-СО₂ (табл. 1). На десятки

процентов также набухают бутадиен-стирольный, бутадиен-нитрильный, этиленпропиленовый каучуки, которые наряду с силиконовым можно отнести к первой группе каучуков, время достижения максимума набухания которых составляет 40–60 мин.

Значительно меньшая степень набухания (менее 10%) наблюдается для второй группы каучуков, включающей синтетический и натуральный полиизопрены, хлоропреновый и фторкаучук (рис. 7), которые имеют параметры растворимости больше других отличающиеся от параметров растворимости СК-СО₂. Для этих каучуков характерно и более быстрое (в течение 10–20 мин) достижение степени равновесного набухания. Однако монотонной зависимости предельной степени набухания от параметров растворимости каучуков не наблюдается.

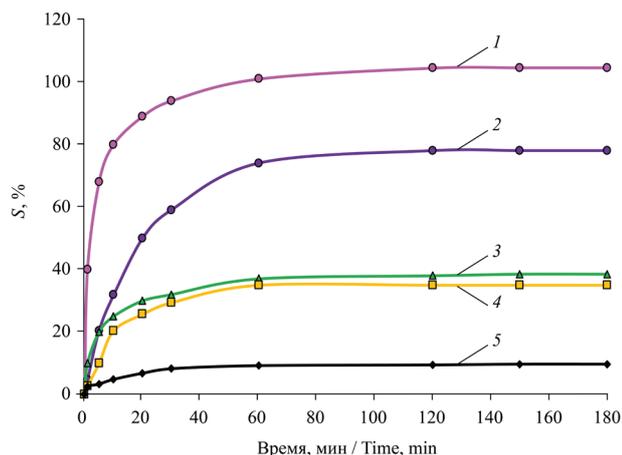


Рис. 6. Кинетические кривые набухания каучуков в СК-СО₂ при температуре 50 °С и давлении 15 МПа: силоксанового (1), бутадиен-нитрильного (2), бутадиен-стирольного (3), этилен-пропиленового (4) и этилен-акрилатного (5) каучуков.
Fig. 6. Kinetic curves of rubber swelling in SC-CO₂ at 50 °C and 15 MPa pressure: siloxane (1), butadiene-nitrile (2), butadiene-styrene (3), ethylene-propylene (4), and ethylene-acrylate (5) rubbers.

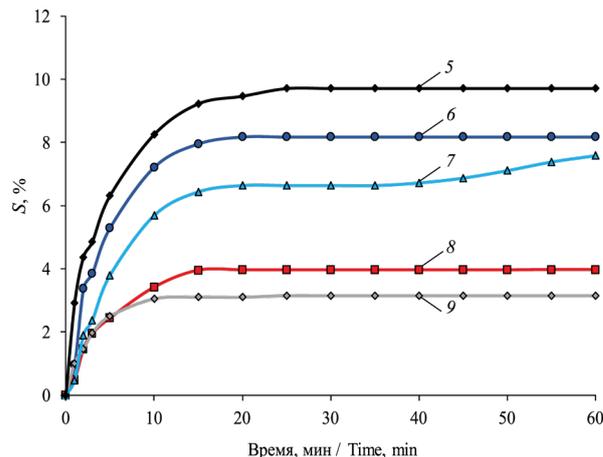


Рис. 7. Кинетические кривые набухания каучуков в СК-СО₂ при температуре 50 °С и давлении 15 МПа: этилен-акрилатного (5), фторкаучука (6), хлоропренового (7), полиизопренового (8) и натурального (9) каучуков.
Fig. 7. Kinetic curves of rubber swelling in SC-CO₂ at 50 °C and 15 MPa pressure: ethylene acrylate (5), fluorocarbon (6), chloroprene (7), polyisoprene (8), and natural (9) rubbers.

Так, существенно большую степень набухания и время достижения равновесного набухания (40–60 мин) по сравнению со второй группой каучуков имеют бутадиен-нитрильный и бутадиен-стирольный каучуки с параметрами растворимости практически равными параметрам растворимости полиизопренов и фторкаучука этой группы. Полихлоропрен в большей степени отличается по параметру растворимости от СК-СО₂ и набухает в нем больше по сравнению с полиизопренами. Возможной причиной

этого является специфические взаимодействия СК-СО₂ с каучуками различной химической природы.

На рис. 8 представлено влияние давления на кинетику набухания каучука СКФ-26 в среде СК-СО₂. Видно, что с увеличением давления от 5.0 до 20.0 МПа величина равновесного набухания образцов в среде СК-СО₂ возрастает.

Аналогичные зависимости величины равновесного набухания от давления наблюдаются для всех типов каучуков (рис. 9).

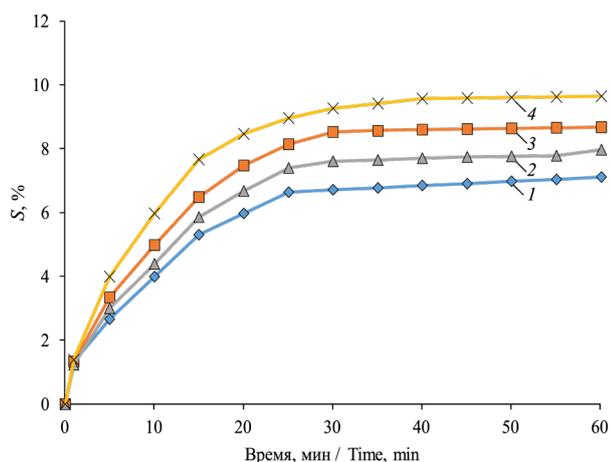


Рис. 8. Зависимость степени набухания каучука СКФ-26 в СК-СО₂ от времени при 50 °С и давлении 5 (1), 10 (2), 15 (3) и 20 МПа (4).
Fig. 8. Time dependence of swelling degree of SCF-26 rubber in SC-CO₂ at 50 °C and pressures of 5 (1), 10 (2), 15 (3), and 20 MPa (4).

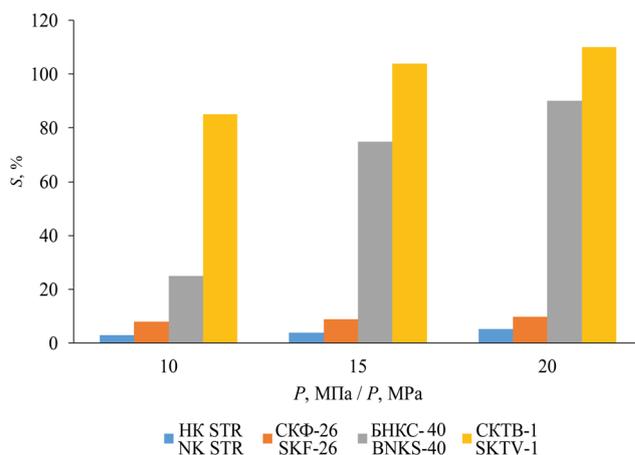


Рис. 9. Влияние давления P на равновесное набухание различных каучуков при 50 °С.
Fig. 9. Effect of pressure P on the equilibrium swelling of different rubbers at 50 °C.

Как следует из рис. 10, к увеличению равновесного набухания приводит и повышение температуры набухания.

Таким образом, варьируя давление и температуру можно изменять равновесную степень набухания каучуков в СК-СО₂.

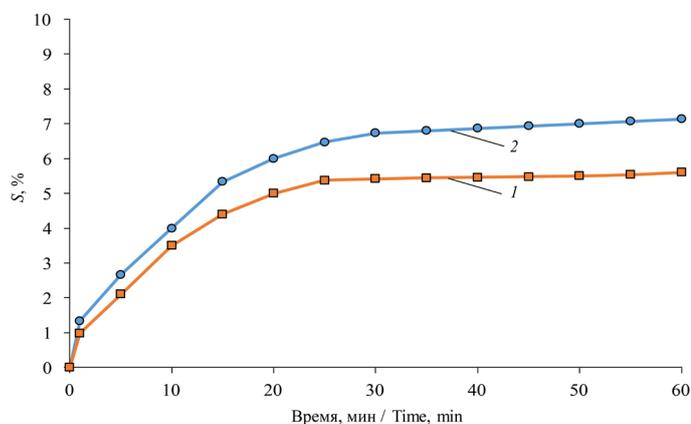


Рис. 10. Зависимость степени набухания СКФ-26 от времени в СК-СО₂ при температурах 40 (1) и 50 °C (2).

Fig. 10. Time dependence of the swelling degree of SCF-26 in SC-CO₂ at temperatures of 40 (1) and 50 °C (2).

Известно [8], что набухание полисилоксанов в СК-СО₂ происходит по диффузионному механизму, а система силоксановый каучук/СК-СО₂ подчиняется второму закону Фика (3):

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}, \quad (3)$$

где c — концентрация СО₂ в полимере, D — коэффициент диффузии, см²/с.

Для понимания основных закономерностей набухания исследуемых каучуков в среде СК-СО₂ и расчета коэффициентов диффузии СК-СО₂ в каучуках прежде всего необходимо было выяснить подчиняются ли этому закону исследуемые нами системы каучук/СК-СО₂, несмотря на упомянутые выше возможные специфические взаимодействия между ними.

Известно [20], что уравнение, описывающее второй закон Фика, имеет ряд решений в зависимости от граничных условий. Если образец, сорбирующий СК-СО₂, имеет форму пластины толщиной l , то при граничных условиях $0 < x < l$ и $0 < c < c_{\text{равн}}$ решение уравнения имеет вид (4):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

где M_t — количество адсорбированного вещества за время t , M_∞ — равновесное количество сорбированного вещества.

Принимая во внимание [8], степень набухания имеет вид (5):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{V_t - V_0}{V_\infty - V_0}, \quad (5)$$

где V_0 — начальный объем образца; V_t — объем набухшего образца за время t ; V_∞ — равновесный объем набухшего образца.

Уравнение (5) можно записать в следующем виде (6):

$$\frac{V_t - V_0}{V_\infty - V_0} = f \left(t^{\frac{1}{2}} \right). \quad (6)$$

Для систем, подчиняющихся закону Фика, зависимость $\frac{V_t - V_0}{V_\infty - V_0}$ от $t^{1/2}$ должна иметь вид прямой, по тангенсу угла которой можно рассчитать величину D [21].

Зависимость $\frac{V_t - V_0}{V_\infty - V_0}$ от корня квадратного времени набухания в среде СК-СО₂ для различных каучуков представлена на рис. 11.

Данные рис. 11 свидетельствуют о том, что для всех типов каучуков и СК-СО₂ соблюдается второй закон Фика. В табл. 2 приведены значения коэффициентов диффузии СК-СО₂ в различных каучуках, рассчитанные по тангенсу угла наклона прямых, представленных на рис. 11.

Из рис. 12 видно, что коэффициенты диффузии линейно зависят от значений равновесной степени набухания каучуков.

Таким образом, способность каучуков к набуханию растет прямо пропорционально коэффициенту диффузии в них СК-СО₂, причем на одну прямую укладываются экспериментальные данные для каучуков всех типов, поэтому более точной характеристикой степени сродства СК-СО₂ и каучука может служить не параметр растворимости каучука, а коэффициент диффузии в него СК-СО₂.

Достижение равновесного набухания образцы каучуков подвергались вспениванию. При этом было установлено, что все набухшие до равновесного состояния каучуки интенсивно вспениваются, независимо от степени их равновесного набухания, которая изменялась от нескольких до 100%.

Типичная пористая структура вспененных образцов каучуков, полученных с использованием СК-СО₂, представлена на рис. 13 на примере образца каучука СКФ-26. Для сравнения здесь же показана пористая структура этого каучука, полученная с использованием химического порообразователя (азодикарбонамида), используемого в качестве порообразователя в резиновой промышленности.

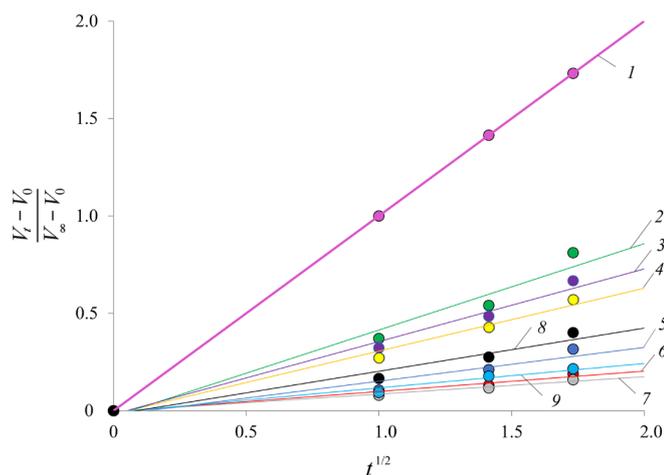


Рис. 11. Зависимость $\frac{V_t - V_0}{V_\infty - V_0}$ от корня квадратного времени набухания образцов различных каучуков: силоксанового (1), бутадиен-стирольного (2), бутадиен-нитрильного (3), этилен-пропиленового (4), фторкаучука (5), натурального (6), изопренового (7), хлоропренового (8), этилен-акрилатного (9).

Fig. 11. Dependence $\frac{V_t - V_0}{V_\infty - V_0}$ on the square root of the swelling time of samples of different rubbers: siloxane (1), butadiene-styrene (2), butadiene-nitrile (3), ethylene-propylene (4), fluorocarbon (5), natural (6), isoprene (7), chloroprene (8), ethylene-acrylate (9).

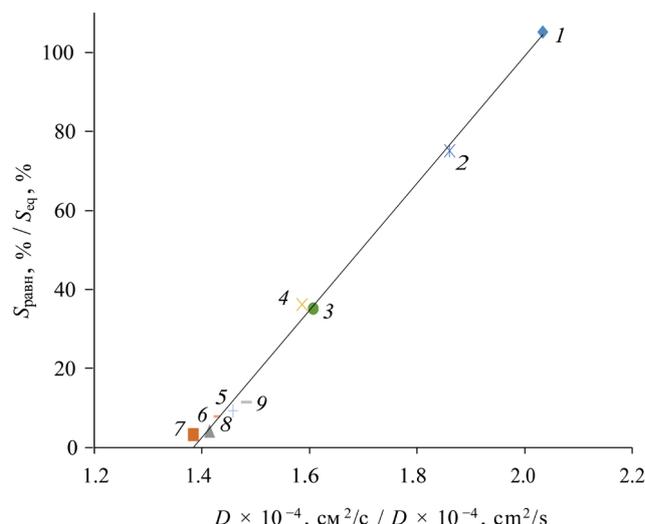


Рис. 12. Зависимость равновесной степени набухания каучуков $S_{\text{равн}}$ от коэффициента диффузии D в них СК- CO_2 . (1) Силоксановый, (2) бутадиен-стирольный, (3) бутадиен-нитрильный, (4) этилен-пропиленовый, (5) фторкаучук, (6) натуральный, (7) полиизопреновый, (8) хлоропреновый, (9) этилен-акрилатный каучук.

Fig. 12. Dependence of the equilibrium degree of swelling of rubbers S_{eq} on the diffusion coefficient D of SC- CO_2 in them. (1) Siloxane, (2) butadiene-styrene, (3) butadiene-nitrile, (4) ethylene-propylene, (5) fluorocarbon, (6) natural, (7) polyisoprene, (8) chloroprene, (9) ethylene acrylate rubbers.

Таблица 2. Коэффициент диффузии СК- CO_2 в каучуках различной химической природы
Table 2. SC- CO_2 diffusion coefficient in rubbers of different chemical nature

Марка каучука Rubber brand	Коэффициент диффузии $D \times 10^{-4}$, cm^2/c Diffusion coefficient $D \times 10^{-4}$, cm^2/s
NR STR	1.40
СКИ-3 SKI-3	1.38
БНКС-40 АН BNKS-40 AN	1.83
ДССК1810Ф DSSK1810F	1.61
СКЭПТ-50 SKEPT-50	1.58
СКТВ-1 SKTV-1	2.12
СКФ-26 SKF-26	1.45
Baypren® 611	1.41
Vamac® Ultra LT	1.48

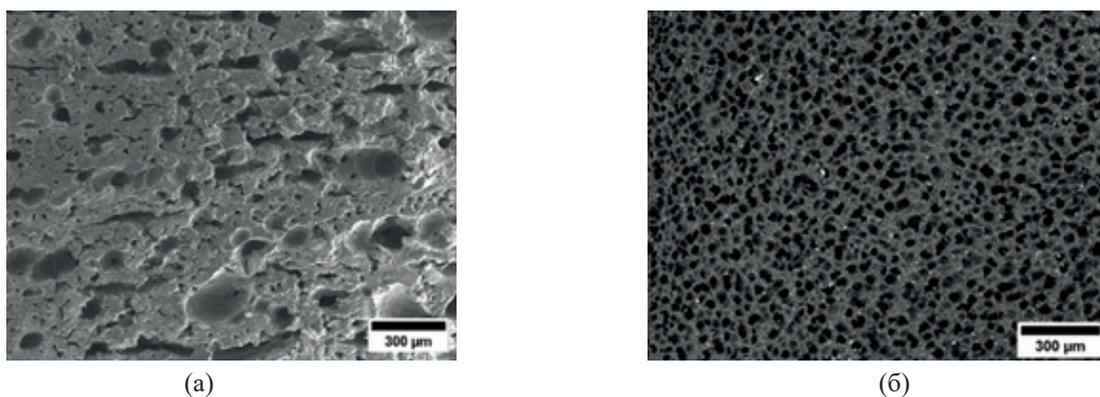


Рис. 13. Электронные микрофотографии структуры образцов вспененного каучука СКФ-26, полученные с использованием химического вспенивающего агента (а) и СК-СО₂ (б).

Fig. 13. Electron micrographs of the structure of SCF-26 foamed rubber samples obtained using chemical foaming agent (a) and SC-CO₂ (b).

Высокая равномерность пористой структуры полученных материалов и значительно меньшие размеры пор, составляющие десятки микрон, по сравнению с размерами пор в сотни микрон для образцов, полученных с химическими порообразователями, указывает на несомненные преимущества флюидной технологии для получения мелкопористых эластомерных материалов.

Исследованию влияния технологических параметров вспенивания различных каучуков в СК-СО₂ и рецептов резиновых смесей на структуру образующихся пористых эластомерных материалов будет посвящено следующее сообщение, подготовленное к публикации авторами этой статьи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана оптическая методика исследования процесса набухания каучуков в сверхкритической среде диоксида углерода с использованием оригинальной установки, заключающаяся в непосредственном измерении с помощью цифровой видеокамеры геометрических размеров набухающих образцов. С использованием разработанной методики проведено экспериментальное исследование набухания в СК-СО₂ основных видов каучуков, применяющихся в производстве резинотехнических изделий.

2. С помощью математического моделирования и данных по набуханию впервые рассчитаны коэффициенты диффузии СК-СО₂ в каучуках различной химической природы.

3. Показано, что зависимость степени равновесного набухания каучуков в СК-СО₂ от их параметров растворимости носит немонотонный характер, что возможно связано со специфическим взаимодействием СК-СО₂ с некоторыми типами

каучуков. Степень равновесного набухания каучуков в СК-СО₂ возрастает прямо пропорционально коэффициенту его диффузии и увеличивается при повышении давления и температуры.

4. Установлено, что при набухании каучуков в СК-СО₂ всего на несколько процентов при резком сбросе давления происходит их интенсивное вспенивание. Размер образующихся в каучуках пор составляет десятки микрон, что существенно меньше размеров пор, образующихся при использовании химических порообразователей и является несомненным преимуществом флюидной технологии получения пористых эластомерных материалов по сравнению с традиционной. Все исследованные основные типы каучуков, применяющиеся в резиновой промышленности, могут быть использованы для получения пористых резин по этой технологии.

Вклад авторов

С.Т. Михайлова – выполнение эксперимента, анализ, сбор и обработка материала, написание статьи;

С.В. Резниченко – формулирование целей и задач исследования, анализ, обработка результатов, написание статьи;

Е.А. Красников – выполнение эксперимента;

П.Ю. Цыганков – научно-техническое сопровождение, редактирование текста статьи;

Н.В. Меньшутина – научное консультирование, редактирование статьи;

И.Д. Симонов-Емельянов – научное консультирование, редактирование статьи.

Authors' contributions

S.T. Mikhailova – carrying out the experiment, analyzing, collecting, and processing the material, writing the article;

S.V. Reznichenko – formulating research aims and objectives, analyzing, processing results, writing the text of the article;

E.A. Krasnikov – carrying out the experiment;

P.Yu. Tsygankov – scientific and technical support, editing the text of the article;

N.V. Menshutina – scientific advising, editing the text of the article;

I.D. Simonov-Emel'yanov – scientific advising, editing the text of the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аржакова О.В., Аржаков М.С., Бадамшина Э.Р., Брюзгина Е.Б., Брюзгин Е.В. и др. Полимеры будущего. *Успехи химии*. 2022;91(12):RCR5062. <https://doi.org/10.57634/RCR5062>
2. Sarver J.A., Kiran E. Foaming of polymers with carbon dioxide – The year-in-review – 2019. *J. Supercritical Fluids*. 2021;173:105166(27). <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105166>
3. Bruno T.J., Ely J.F. *Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications*. Taylor & Francis Group; 2017. 606 p. ISBN 978-11-385-07-005
4. McHugh M.A., Krukons V.J. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*. Stoneham: Butterworth Publishers; 1986. 507 p.
5. Разгонова М.П., Захаренко А.М., Сергиевич А.А. *Сверхкритические флюиды: теория, этапы становления, современное применение: учебное пособие*. СПб: Лань; 2019. 192 с. ISBN 978-5-8114-3915-7
6. Johnston K.J., Penninger J.M.L. *Supercritical Fluid Science and Technology*. Washington: American Chemical Society; 1989. 547 p.
7. Dubous J., Grau E, Tassaing T., Dumon M. On the CO₂ sorption and swelling of elastomers by supercritical CO₂ as studied by *in situ* high pressure FTIR microscopy. *J. Supercritical Fluids*. 2018;131:150–156. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.09.003>
8. Royer J.R., DeSimone J.M., Khan S.A. Carbon Dioxide-Induced Swelling of Poly(dimethylsiloxane). *Macromolecules*. 1999;32(26):8965–8973. <https://doi.org/10.1021/ma9904518>
9. Yizhak M. Solubility Parameter of Carbon Dioxide – An Enigma. *ACS Omega*. 2018;3(1):524–528. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01665>
10. Hong I.-K., Lee S. Microcellular foaming of silicone rubber with supercritical carbon dioxide. *Korean J. Chem. Eng.* 2014;31(1):166–171. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0188-3>

REFERENCES

1. Arzhakova O.V., Arzhakov M.S., Badamshina E.R., Bryuzgina E.B., Bryuzgin E.V., *et al.* Polymer for the future. *Russ. Chem. Rev.* 2022;91(12):RCR5062. <https://doi.org/10.57634/RCR5062>
2. Sarver J.A., Kiran E. Foaming of polymers with carbon dioxide – The year-in-review – 2019. *J. Supercritical Fluids*. 2021;173:105166. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105166>
3. Bruno T.J., Ely J.F. *Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications*. Taylor & Francis Group; 2017. 606 p. ISBN 978-11-385-07-005
4. McHugh M.A., Krukons V.J. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*. Stoneham: Butterworth Publishers; 1986. 507 p.
5. Razgonova M.P., Zakharenko A.M., Sergievich A.A. *Sverkhkriticheskie flyuidy: teoriya, etapy stanovleniya, sovremennoe primeneniye: uchebnoe posobie (Supercritical Fluids: Theory, Stages of Formation, Modern Application: textbook)*. St. Petersburg: Lan; 2019. 192 p. (in Russ). ISBN 978-5-8114-3915-7
6. Johnston K.J., Penninger J.M.L. *Supercritical Fluid Science and Technology*. Washington: American Chemical Society; 1989. 547 p.
7. Dubous J., Grau E, Tassaing T., Dumon M. On the CO₂ sorption and swelling of elastomers by supercritical CO₂ as studied by *in situ* high pressure FTIR microscopy. *J. Supercritical Fluids*. 2018;131:150–156. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.09.003>
8. Royer J.R., DeSimone J.M., Khan S.A. Carbon Dioxide-Induced Swelling of Poly(dimethylsiloxane). *Macromolecules*. 1999;32(26):8965–8973. <https://doi.org/10.1021/ma9904518>
9. Yizhak M. Solubility Parameter of Carbon Dioxide – An Enigma. *ACS Omega*. 2018;3(1):524–528. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01665>
10. Hong I.-K., Lee S. Microcellular foaming of silicone rubber with supercritical carbon dioxide. *Korean J. Chem. Eng.* 2014;31(1):166–171. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0188-3>

11. Xiang B., Jia Y., Lei Y., Zhang F., He J., Liu T., Luo S. Mechanical properties of microcellular and nanocellular silicone rubber foams obtained by supercritical carbon dioxide. *Polymer J.* 2019;51(6):559–568. <https://doi.org/10.1038/s41428-019-0175-6>
12. Xiang B., Deng Z., Zhang F., Wen N., Lei Y., Liu T., Luo S. Microcellular silicone rubber foams: the influence of reinforcing agent on cellular morphology and nucleation. *Polym. Eng. Sci.* 2019;59(1):5–14. <https://doi.org/10.1002/pen.24857>
13. Tang W., Liao X., Zhang Y., Li J., Wang G., Li G. Mechanical–microstructure relationship and cellular failure mechanism of silicone rubber foam by the cell microstructure designed in supercritical CO₂. *J. Phys. Chem. C.* 2019;123(44):26947–26956. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06992>
14. Tessanan W., Phinyochee, P., Daneil P., Gibaud A. Microcellular natural rubber using supercritical CO₂ technology. *J. Supercritical Fluids.* 2019;149:70–78. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.03.022>
15. Song Y., Dattatray A., Yu Z., Zhang X., Du A., Wang H., Zhang Z.X. Lightweight and flexible silicone rubber foam with dopamine grafted multi-walled carbon nanotubes and silver nanoparticles using supercritical foaming technology: Its preparation and electromagnetic interference shielding performance. *Eur. Polym. J.* 2021;161(5):110839. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110839>
16. Кербер М.Л., Шерышев М.А., Буканов А.М., Вольфсон С.И., Горбунова И.Ю., Кандырин Л.Б., Сирота А.Г. *Технология переработки полимеров. Физические и химические процессы.* М.: Юрайт; 2017. 316 с. ISBN 978-5-534-04915-2
17. Кольцов Н.И., Ушмарин Н.Ф., Исакова С.А., Виногорова С.С., Чернова Н.А., Верхунов С.М., Петрова Н.Н. Исследование влияния пластификаторов ПЭФ-1 и трихлорэтилфосфата на технологические, физико-механические свойства и морозостойкость резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков. *Вестник Казанского технологического университета.* 2012;15(2):41–44.
18. Шварц А.Г., Динзбург Б.Н. *Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами.* М.: Химия; 1972. 224 с.
19. Власов С.В., Марков А.В. *Ориентационные явления в процессах переработки полимерных материалов.* М.: МИТХТ; 2014. 138 с. ISBN 978-5-904742-29-4
20. Тагер А.А. *Физикохимия полимеров.* М.: Химия; 1978. 544 с.
11. Xiang B., Jia Y., Lei Y., Zhang F., He J., Liu T., Luo S. Mechanical properties of microcellular and nanocellular silicone rubber foams obtained by supercritical carbon dioxide. *Polymer J.* 2019;51(6):559–568. <https://doi.org/10.1038/s41428-019-0175-6>
12. Xiang B., Deng Z., Zhang F., Wen N., Lei Y., Liu T., Luo S. Microcellular silicone rubber foams: the influence of reinforcing agent on cellular morphology and nucleation. *Polym. Eng. Sci.* 2019;59(1):5–14. <https://doi.org/10.1002/pen.24857>
13. Tang W., Liao X., Zhang Y., Li J., Wang G., Li G. Mechanical–microstructure relationship and cellular failure mechanism of silicone rubber foam by the cell microstructure designed in supercritical CO₂. *J. Phys. Chem. C.* 2019;123(44):26947–26956. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06992>
14. Tessanan W., Phinyochee, P., Daneil P., Gibaud A. Microcellular natural rubber using supercritical CO₂ technology. *J. Supercritical Fluids.* 2019;149:70–78. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.03.022>
15. Song Y., Dattatray A., Yu Z., Zhang X., Du A., Wang H., Zhang Z.X. Lightweight and flexible silicone rubber foam with dopamine grafted multi-walled carbon nanotubes and silver nanoparticles using supercritical foaming technology: Its preparation and electromagnetic interference shielding performance. *Eur. Polym. J.* 2021;161(5):110839. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110839>
16. Kerber M.L., Sheryshev M.A., Bukanov A.M., Vol'fson S.I., Gorbunova I.Yu., Kandyrin L.B., Sirota A.G. *Tekhnologiya pererabotki polimerov. Fizicheskie i khimicheskie protsessy (Polymer Processing Technology. Physical and Chemical Processes).* Moscow: Yurait; 2017. 316 p. (in Russ.). ISBN 978-5-534-04915-2
17. Koltsov N.I., Ushmarin N.F., Issakova S.A., Vinogorova S.S., Chernova N.A., Verkhunov S.M., Petrova N.N. Investigation of the influence of plasticizers PEF-1 and trichloroethyl phosphate on the technological, physical and mechanical properties and frost resistance of rubbers based on nitrile butadiene rubbers. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Kazan Technological University.* 2012;15(2):41–44 (in Russ.).
18. Shvarts A.G., Dinzbura B.N. *Sovmeshchenie kauchukov s plastikami i sinteticheskimi smolami (Combination of Rubbers with Plastics and Synthetic Resins).* Moscow: Khimiya; 1972. 224 p. (in Russ.).
19. Vlasov S.V., Markov A.V. *Orientatsionnye yavleniya v protsessakh pererabotki polimernykh materialov (Orientation Phenomena in the Processes of Polymeric Materials Recycling).* Moscow: MITHT; 2014. 138 p. (in Russ.). ISBN 978-5-904742-29-4
20. Tager A.A. *Fizikokhimiya polimerov (Physicochemistry of Polymers).* Moscow: Khimiya; 1978. 544 p. (in Russ.).

Об авторах:

Михайлова Сахая Трофимовна, аспирант, кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119435, Россия, Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1, стр. 5). E-mail: mst2904@mail.ru. <https://orcid.org/0009-0000-9988-3058>

Резниченко Сергей Владимирович, д.т.н., профессор кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, директор НИЦ «Инновационные полимерные материалы и изделия», ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119435, Россия, Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1, стр. 5). E-mail: svrezn@gmail.com. SPIN-код РИНЦ 9257-1554, <https://orcid.org/0009-0009-5903-6861>

Красников Евгений Алексеевич, аспирант, кафедра химического и фармацевтического инжиниринга, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125480, Россия, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, к. 1). E-mail: evgenykrasnikov01@gmail.com. <https://orcid.org/0009-0007-6510-9495>

Цыганков Павел Юрьевич, к.т.н., научный сотрудник, кафедра химического и фармацевтического инжиниринга, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125480, Россия, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, к. 1). E-mail: tsyganov.p.i@muctr.ru. Scopus Author ID 57195294645, SPIN-код РИНЦ 6928-6980, <https://orcid.org/0000-0003-2630-3838>

Меньшутина Наталья Васильевна, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химического и фармацевтического инжиниринга ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125480, Россия, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, к. 1). E-mail: chemcom@muctr.ru. Scopus Author ID 6602274789, ResearcherID G-2802-2014, SPIN-код РИНЦ 6317-0757, <https://orcid.org/0000-0001-7806-1426>

Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119435, Россия, Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1, стр. 5). E-mail: igor.simonov1412@gmail.com. Scopus Author ID 6603181099, SPIN-код РИНЦ 7313-3844, <https://orcid.org/0000-0002-6611-5746>

About the authors:

Sakhaya T. Mikhaylova, Postgraduate Student, Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (1-5, Malaya Pirogovskaya ul., Moscow, 119435, Russia). E-mail: mst2904@mail.ru. <https://orcid.org/0009-0000-9988-3058>

Sergey V. Reznichenko, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Director of the Research Center “Innovative Polymer Materials and Products,” MIREA – Russian Technological University (1-5, Malaya Pirogovskaya ul., Moscow, 119435, Russia). E-mail: svrezn@gmail.com. RSCI SPIN-code 9257-1554, <https://orcid.org/0009-0009-5903-6861>

Evgeniy A. Krasnikov, Postgraduate Student, Department of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (20-1, Geroev Panfilovtsev ul., Moscow, 125480, Russia). E-mail: evgenykrasnikov01@gmail.com. <https://orcid.org/0009-0007-6510-9495>

Pavel Yu. Tsyganov, Cand. Sci. (Eng.), Researcher, Department of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (20-1, Geroev Panfilovtsev ul., Moscow, 125480, Russia). E-mail: tsyganov.p.i@muctr.ru. Scopus Author ID 57195294645, RSCI SPIN-code 6928-6980, <https://orcid.org/0000-0003-2630-3838>

Natalia V. Menshutina, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (20-1, Geroev Panfilovtsev ul., Moscow, 125480, Russia). E-mail: chemcom@muctr.ru. Scopus Author ID 6602274789, ResearcherID G-2802-2014, RSCI SPIN-code 6317-0757, <https://orcid.org/0000-0001-7806-1426>

Igor D. Simonov-Emel'yanov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (1-5, Malaya Pirogovskaya ul., Moscow, 119435, Russia). E-mail: igor.simonov1412@gmail.com. Scopus Author ID 6603181099, RSCI SPIN-code 7313-3844, <https://orcid.org/0000-0002-6611-5746>

*Поступила: 19.04.2023; получена после доработки: 29.08.2023; принята к опубликованию: 17.11.2023.
The article was submitted: April 19, 2023; approved after reviewing: August 29, 2023; accepted for publication: November 17, 2023.*

**СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ
И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**
**SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS
AND POLYMERIC COMPOSITES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-549-558>

УДК 661.717.5



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Медленные полимочевинные композиции
с высокими эксплуатационными свойствами**

**С.В. Романов¹, О.А. Ботвинова¹, Е.А. Тимаков², Д.А. Ращупкина²,
Ю.Т. Панов²,✉**

¹Производственная компания «Эласт-ПУ», Владимир, 600026 Россия

²Владимирский государственный университет им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, Владимир, 600014 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: tpp_vlgu@mail.ru

Аннотация

Цели. Совершенствование технологии получения полимерных напыляемых покрытий на основе поликарбодиимидов (полимочевин), путем изучения закономерностей изменения технологических и эксплуатационных свойств при введении в состав композиции производных аспарагиновой кислоты (ПАК).

Методы. Процесс производства напыляемых и контактных полимочевин сопряжен с рядом трудностей, главной из которых является стоимость используемых компонентов и работа с высокопроизводительным оборудованием высокого давления, поэтому авторами было предложено использовать метод математического моделирования для оценки оптимального плана проведения эксперимента. Измерение времени жизни композиции проводили в условиях, приближенных к реальным условиям нанесения. Компоненты А и Б термостатировали, смешивали в заданных соотношениях. Затем измеряли время гелеобразования, которое считали временем жизни композиции. Твердость материала определяли по методу Шора по ГОСТ 24621-91. Прочность и относительное удлинение при растяжении определяли по стандартной методике (ГОСТ 30436-96).

Результаты. Исследовано влияние трех ПАК на свойства готовой полимочевины и показано, что введение в состав полимочевины двух из них (ПАК1 и ПАК2) в количестве до 40 мас. % дает возможность получить полимочевины со временем жизни >250 с, что позволяет перевести их в разряд «медленных», то есть способных наноситься вручную. Готовые продукты обладают физическими свойствами, аналогичными материалам, полученным методом машинной заливки (прочностью на разрыв >73 МПа, прочностью при растяжении >23 МПа и относительным удлинением >500%). Составлены уравнения регрессии, на основании которых построены графики равных уровней, показывающие возможные области направленной модификации исследуемых композиций.

Выводы. Применение ПАК в качестве модифицирующего компонента для полимочевинных систем позволяет получить «медленные» полимочевины с высокими эксплуатационными свойствами, которые можно целенаправленно регулировать, используя метод математического моделирования. Помимо прочего, полученные продукты несут в себе коммерческую ценность, так как обладают совокупностью нужных физико-механических свойств.

Ключевые слова: полимочевина, время жизни, полимерные покрытия, физико-механические свойства, математическое моделирование

Для цитирования: Романов С.В., Ботвинова О.А., Тимаков Е.А., Ращупкина Д.А., Панов Ю.Т. Медленные полимочевинные композиции с высокими эксплуатационными свойствами. *Тонкие химические технологии.* 2023;18(6):549–558. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-549-558>

RESEARCH ARTICLE

High-performance slow-curing polyurea compositions

Sergei V. Romanov¹, Olga A. Botvinova¹, Evgenii A. Timakov²,
Dariya A. Rashchupkina², Yuri T. Panov^{2,✉}

¹Elast PU Production Company, Vladimir, 600026 Russia

²Alexander and Nikolay Stoletovs Vladimir State University, Vladimir, 600014 Russia

✉Corresponding author, e-mail: tpp_vlgu@mail.ru

Abstract

Objectives. To improve the technology for obtaining polymer spray coatings based on polycarbodiimides (polyureas) by studying changes in the process and operational parameters due to the introduction of aspartic acid derivatives (AADs) into the composition.

Methods. The process of the production of sprayed and contact polyureas involves a number of difficulties, not least in terms of the cost of the components and high-pressure equipment. For this reason, mathematical modeling was used to optimize experimental design. The curing time of the composition was measured under conditions simulated to be close to actual. After thermostating and mixing Components A and B in predetermined ratios, the gelation time was measured to represent the curing time of the composition. The hardness of the material was determined by the Shore method according to GOST 24621-91. Tensile strength and relative elongation were determined according to a standard method (GOST 30436-96).

Results. The effect of three AADs on the properties of the finished polyurea was studied. It was found that the introduction of two of them (AAD-1 and AAD-2) into polyurea in an amount of up to 40 wt % produces slow-curing (>250 s) polyureas capable of manual application. The finished products have physical properties on par with machine-poured materials (breaking strength >73 МПа; tensile strength >23 МПа; elongation >500%). Compiled regression equations were used to construct graphs of equal levels showing the possible areas of directed modification of the studied compositions.

Conclusions. AAD can be used as a modifying component for polyurea systems to obtain slow-curing polyureas with high performance properties, which can be purposefully controlled by mathematical modeling. The resulting products have commercial value due to their combination of valuable physical and mechanical properties.

Keywords: polyurea, curing time, polymer coatings, physical and mechanical properties, mathematical modeling

For citation: Romanov S.V., Botvinova O.A., Timakov E.A., Rashchupkina D.A., Panov Yu.T. High-performance slow-curing polyurea compositions. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(6):549–558. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-549-558>

ВВЕДЕНИЕ

Высокая конкуренция в сфере строительных и отделочных материалов предопределяет необходимость сочетать простоту и скорость выполнения работ для получения готовых покрытий с высокими эксплуатационными свойствами.

В настоящее время лидирующее положение приобретают полимочевинные покрытия, которые хорошо зарекомендовали себя в качестве электроизоляционных, футеровочных и антикоррозионных материалов. Однако такие покрытия требуют применения дорогостоящего оборудования, работающего при высоких давлениях и высококвалифицированных работников. Эти трудности мало заметны при нанесении покрытий на большие поверхности, но становятся непреодолимыми, если требуется нанести покрытия на небольшие поверхности, например, при ремонтных работах. В этом случае нужны системы, имеющие время жизни более 5 мин, которые можно смешивать и наносить вручную. Предварительные эксперименты показали, что применение известных способов уменьшения скорости реакции (увеличения время жизни системы) возможно лишь при одновременном снижении эксплуатационных свойств готовых покрытий [1].

В последнее время появились работы [2–4], в которых в качестве аминного компонента предлагается использовать производные аспарагиновой кислоты (ПАК).

Целью данной работы являлась возможность получения «медленных» полимочевин с высокими эксплуатационными свойствами на основе ПАК.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Во многих работках показано, что ПАК являются ценными модификаторами для синтеза полимеров. С их помощью удастся улучшать физико-механические свойства готовых продуктов. В настоящее время в промышленных масштабах выпускается большое количество ПАК. В работе использовались ПАК, полученные методом синтеза на основе взаимодействия бис-имидов ненасыщенных кислот с алифатическими и ароматическими диаминами. Используемые в данной работе ПАК, их общая формула и реакционная способность приведены на рис.1 и в табл. 1.

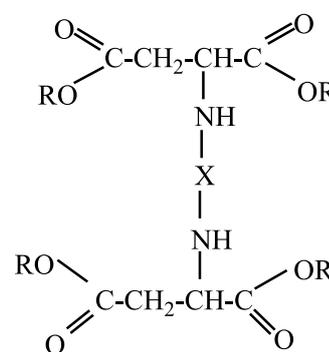


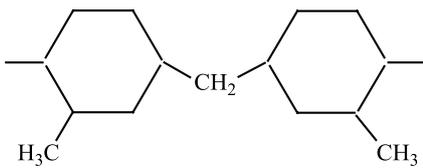
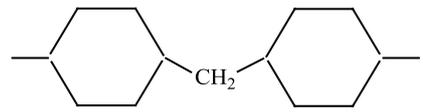
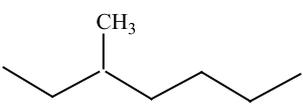
Рис. 1. Общая формула производного аспарагиновой кислоты (ПАК).

Fig. 1. General formula of an aspartic acid derivative (AAD).

ПАК вступают в реакцию с изоцианатами. В результате получается полимочевина, в составе которой отсутствуют гидроксилсодержащие компоненты, как это показано на рис. 2 [3].

Основными составляющими полиуретан-полимочевинной системы являются гидроксил- и аминоксодержащие вещества (например полиолы и полиэфирамины), совокупно называемые «компонентом А»

Таблица 1. Структура основной цепи ПАК и их реакционная способность
Table 1. Structure of the main chain of AADs and their reactivity

Обозначение Notation	Структура основной цепи (X на рис. 1) Structure of main chain (X in Fig. 1)	Время гелеобразования, ч Gelation time, h
ПАК 1 AAD 1	Метиленбис(2-метилциклогексан-4,1-диил) Methylenebis(2-methylcyclohexane-4,1-diyl) 	8
ПАК 2 AAD 2	Метилендидициклогексан-4,1-диил Methylenebicyclohexane-4,1-diyl 	1
ПАК 3 AAD 3	2-Метилпент-1,5-диил 2-Methylpentane-1,5-diyl 	0.1

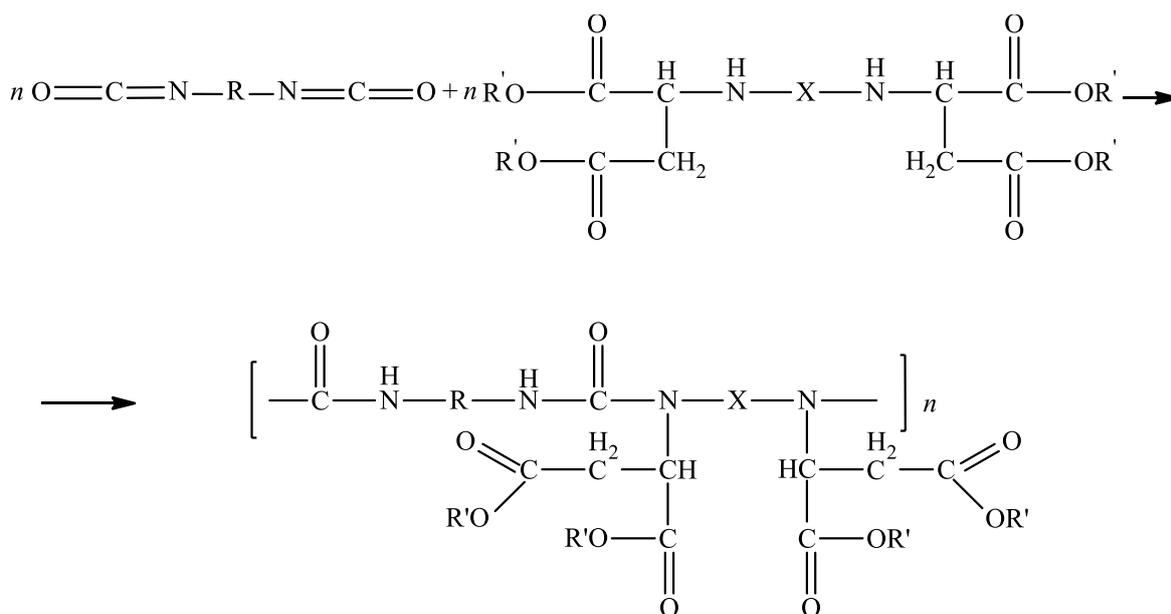


Рис. 2. Реакция получения полимочевины с использованием ПАК [3].

Fig. 2. Reaction to produce polyurea from AADs [3].

системы. В то время, как в «компонент Б» входят вещества, относящиеся к классу изоцианатов, которые отвечают за реакцию уретанообразования.

В ходе проведения эксперимента, в компонент А системы добавлялись ПАК в разных соотношениях с условием, что индекс системы будет находиться в пределах 1.1–1.2.

Измерение времени жизни композиции проводили в условиях, приближенных к реальным условиям нанесения. Компоненты А и Б термостатировали, смешивали в заданных соотношениях. Затем измеряли время гелеобразования, которое считали временем жизни композиции. Твердость материала определяли по методу Шора по ГОСТ 24621-91¹ на дюрометре модификации ТВР-А (*ВОСТОК-7*, Россия). Прочность и относительное удлинение при растяжении определяли по стандартной методике (ГОСТ 11262-2017²) на разрывной машине РКМ 2.1 (*Etalon-profit*, Россия). В табл. 2 представлены время жизни и основные эксплуатационные свойства полимочевин на основе различных ПАК.

Как видно из табл. 2, применение ПАК 1 и ПАК 2 позволяет перевести композиции в разряд «ручных». При этом применение ПАК 2 позволяет получить покрытия по твердости сопоставимые с классической полимочевинной, а применение ПАК 1 — покрытия, превосходящие классические

по эластичности. Добавление ПАК в количестве более 40 мас. % не оправдано, так как в этом случае время жизни возрастает до значений, которые уже кратно превышают удобные показания для работы с ними. При этом снижаются эксплуатационные характеристики готового покрытия, а себестоимость композиции возрастает. Возникает предположение о сочетании двух видов ПАК с целью улучшения свойств полимочевинных покрытий.

Известно, что влияние исходных компонентов в полимочевинной композиции имеют сложный характер [5], поэтому для их учета удобнее всего воспользоваться методом математического моделирования.

Проведение экспериментов, связанных с синтезом полимочевин сопряжено с использованием дорогостоящего оборудования, работающего под высоким давлением и длительным временем эксперимента. Исходя из этого, нами было принято решение использовать метод математического моделирования. Как известно [6], существует множество методов математического анализа для обработки экспериментальных данных. Одним из широко используемых и позволяющих получать наиболее точные данные является метод активного эксперимента [6]. Данный метод позволяет обрабатывать одновременно нескольких входных

Таблица 2. Свойства покрытий на основе полимочевины в присутствии различных ПАК
Table 2. Properties of coatings based on polyurea in the presence of various AAD

Обозначение Notation	Количество ПАК, мас. % AAD content, wt %	Время жизни, с Curing time, s	Твердость по Шору А, ед. Shore A hardness, units	Прочность при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	Относительное удлинение, % Relative extension, %
ПАК 1 AAD 1	20	850	65	18.5	580
	40	3600	58	15.0	615
ПАК 2 AAD 2	20	250	75	23.4	531
	40	300	73	26.1	505
ПАК 3 AAD 3	20	25	85	25.8	520
	40	50	92	26.5	390
Без ПАК Without AAD	0	10	78	22.1	550

¹ ГОСТ 24621-91. Государственный стандарт Союза ССР. Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра (твердость по Шору). М.: Издательство стандартов; 1992. URL: <https://progost.com/gost/001.083.080/gost-24621-91/>. Дата обращения 08.11.2023. [GOST 24621-91. State Standard of the USSR. Plastics and ebonite. Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness). Moscow: Izdatelstvo standartov; 1992. URL: <https://progost.com/gost/001.083.080/gost-24621-91/>. Accessed November 08, 2023.]

² ГОСТ 11262-2017. Межгосударственный стандарт. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. М.: Стандартинформ; 2018. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200158280>. Дата обращения 08.11.2023. [GOST 11262-2017. Interstate Standard. Plastics. Tensile test method. Moscow: Standartinform; 2018. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200158280>. Accessed November 08, 2023.]

факторов. В работе это позволило уменьшить количество экспериментов, которые необходимо провести, и наглядно представить результаты анализа для дальнейшего планирования синтеза продуктов, отвечающих заданным требованиям. Обработка экспериментальных данных для получения математической модели проводилась методами классического регрессионного и корреляционного анализов [7, 8].

Как известно, применение метода регрессионного анализа возможно при соблюдении следующих условий [6, 8]:

1) результаты наблюдений представляют собой независимые, нормально распределенные случайные величины;

2) входные переменные измеряются с малой ошибкой по сравнению с ошибкой определения случайных величин и являются неслучайными;

3) оценка дисперсий входных параметров, полученных при одинаковых условиях, являются однородными.

Для нахождения аналитических зависимостей между основными эксплуатационными характеристиками (истиранием, прочностью при растяжении, относительным удлинением) и составом композиции экспериментальные данные обрабатывались с использованием метода наименьших квадратов.

В работе, в качестве математического описания использован полный квадратный полином вида:

$$Y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_1 \cdot x_2 + b_4 \cdot x_1^2 + b_5 \cdot x_2^2,$$

где $b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, b_5$ — коэффициенты регрессии, x_1, x_2 — безразмерные входные переменные, которые рассчитывались по уравнению:

$$x_j = \frac{X_j - X_{0j}}{h_j}$$

где x_j — безразмерная j -ая входная переменная; X_j — размерная j -ая входная переменная; h_j — интервал варьирования j -ой входной переменной, рассчитанной по уравнению:

$$h_j = \frac{X_j^{\max} - X_j^{\min}}{2};$$

X_{0j} — среднее значение размерной j -ой входной переменной, рассчитываемой по уравнению:

$$X_{0j} = \frac{X_j^{\max} + X_j^{\min}}{2},$$

где X_j^{\max}, X_j^{\min} — максимальное и минимальное значения размерной j -ой входной переменной.

В работе был использован двухфакторный эксперимент: X_1 — количество ПАК 1 и X_2 — содержание свободных NCO-групп, %. В табл. 3 представлены значения этих факторов для всех уровней варьирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью программного пакета MATLAB (*MathWorks*, США)³ был получен оптимальный план проведения эксперимента. Расширенная матрица

Таблица 3. Исходные данные для расчета уравнения регрессии
Table 3. Input data for calculating the regression equation

Уровни варьирования Levels of variation	Входные факторы Input factors			
	Количество ПАК 1 в компоненте А AAD 1 content in component A		Доля NCO-групп, % Fraction of NCO-groups, %	
	X_1 , мас. % X_1 , wt %	x_1 , безразмерная величина x_1 , dimensionless units	X_2 , %	x_2 , безразмерная величина x_2 , dimensionless units
Верхний уровень Upper level	100	+1	15	+1
Нижний уровень Lower level	0	-1	10	-1
Нулевой уровень Zero level	50	0	12.5	0
Шаг варьирования, h Variation step, h	50	–	2.5	–

³ MATLAB. <https://www.mathworks.com/>. MathWorks, США. Дата обращения 08.11.2023. / MATLAB. <https://www.mathworks.com/>. MathWorks, USA. Accessed November 08, 2023.

планирования и экспериментальные значения свойств композиции представлены в табл. 4.

Для установления этих зависимостей была разработана MATLAB-программа. В блок входных данных входят:

1) расширенная матрица планирования эксперимента, размерность которой определяется числом входных переменных и порядком уравнения регрессии (табл. 4);

2) экспериментальные значения выходных переменных в соответствии с матрицей планирования, которая записывается в программу в виде вектор-столбца;

3) интервалы изменения по каждой входной переменной.

В блок выходных данных входят:

1) расчетные значения коэффициентов регрессии искомого уравнения;

2) таблица сравнения экспериментальных и расчетных данных по полученному уравнению регрессии;

3) дисперсия относительного среднего значения выходной переменной;

4) остаточная дисперсия;

5) критерий Фишера;

6) графический материал, включающий поверхность отклика, полученную по найденному уравнению регрессии и график контурных линий.

На основании разработанной MATLAB-программы были рассчитаны коэффициенты регрессии. Полученные уравнения регрессии приведены ниже:

– для времени жизни:

$$Y1 = 200.44 + 105.33x_1 - 51.33x_2 + 30.5x_1x_2 + 68.67x_1^2 + 20.67x_2^2;$$

– для прочности при разрыве:

$$Y2 = 16.78 + 1.0x_1 + 2.5x_2 + 1.5x_1x_2 + 0.33x_1^2 + 0.83x_2^2;$$

– для относительного удлинения при разрыве:

$$Y3 = 688.89 - 86.67x_1 + 120x_2 + 95x_1x_2 + 56.67x_1^2 - 23.33x_2^2.$$

Адекватность уравнений оценивалась по критерию Фишера. Оценка адекватности F_p проводилась относительно среднего значения выходной переменной S_y^2 и остаточной дисперсии $S_{\text{ост}}^2$:

$$F_p = \frac{S_y^2}{S_{\text{ост}}^2},$$

Таблица 4. Расширенная матрица планирования в кодированных переменных и значения свойств
Table 4. Extended planning matrix in coded variables and property values

№ Опыта No. of experiment	x_0	x_1	x_2	$x_1 \times x_2$	x_2^2	x_1^2	Время жизни, с Curing time, s	Прочность при разрыве, МПа Tensile strength, MPa	Относительное удлинение при разрыве, % Elongation at break, %
1	1	-1	1	-1	1	1	8	22	550
2	1	-1	-1	1	1	1	16	13	1050
3	1	-1	0	0	1	0	14	15	850
4	1	1	1	1	1	1	150	20	580
5	1	1	-1	-1	1	1	280	17	700
6	1	1	0	0	1	0	240	19	650
7	1	0	1	0	0	1	90	19	620
8	1	0	-1	0	0	1	260	16	720
9	1	0	0	0	0	0	210	17	680

где остаточная дисперсия определялась по уравнению

$$S_{\text{ост}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}{N - K}$$

Дисперсия относительно среднего значения выходной переменной вычислялась по формуле

$$S_{\bar{y}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}{N - 1}$$

где N — полное число опытов, K — число значимых коэффициентов в уравнении регрессии, \bar{y} — средние значения.

Расчетные значения критерия Фишера составляют: для прочности — 191.1, относительного удлинения — 54.55, времени жизни — 32.15. Табличное значение критерия Фишера, в соответствующих условиях, составляет 8.8 [7]. Как видно, расчетные критерии Фишера превышают табличное значение, следовательно, уравнения адекватно описывают процесс.

Графики линий равных уровней построенных функций регрессии в зависимости от выбранных факторов представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, данные графики позволяют оптимизировать исследуемый процесс, так как изучаемые свойства меняются в широких пределах, что дает возможность разработчикам композиции варьировать эксплуатационные параметры готового продукта в зависимости от требований заказчика. Стоит отметить, что во всем исследуемом интервале свойств удалось получить покрытия удовлетворительного качества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что применение ПАК позволяет увеличить время жизни до требуемых потребителем пяти минут. Установлено, что введение двух из них (ПАК1 и ПАК2) в количестве до 40 мас. % позволяет получить полимочевины со временем жизни >250 с, прочностью на разрыв >73 МПа, прочностью при растяжении >23 МПа и относительным удлинением >500%.

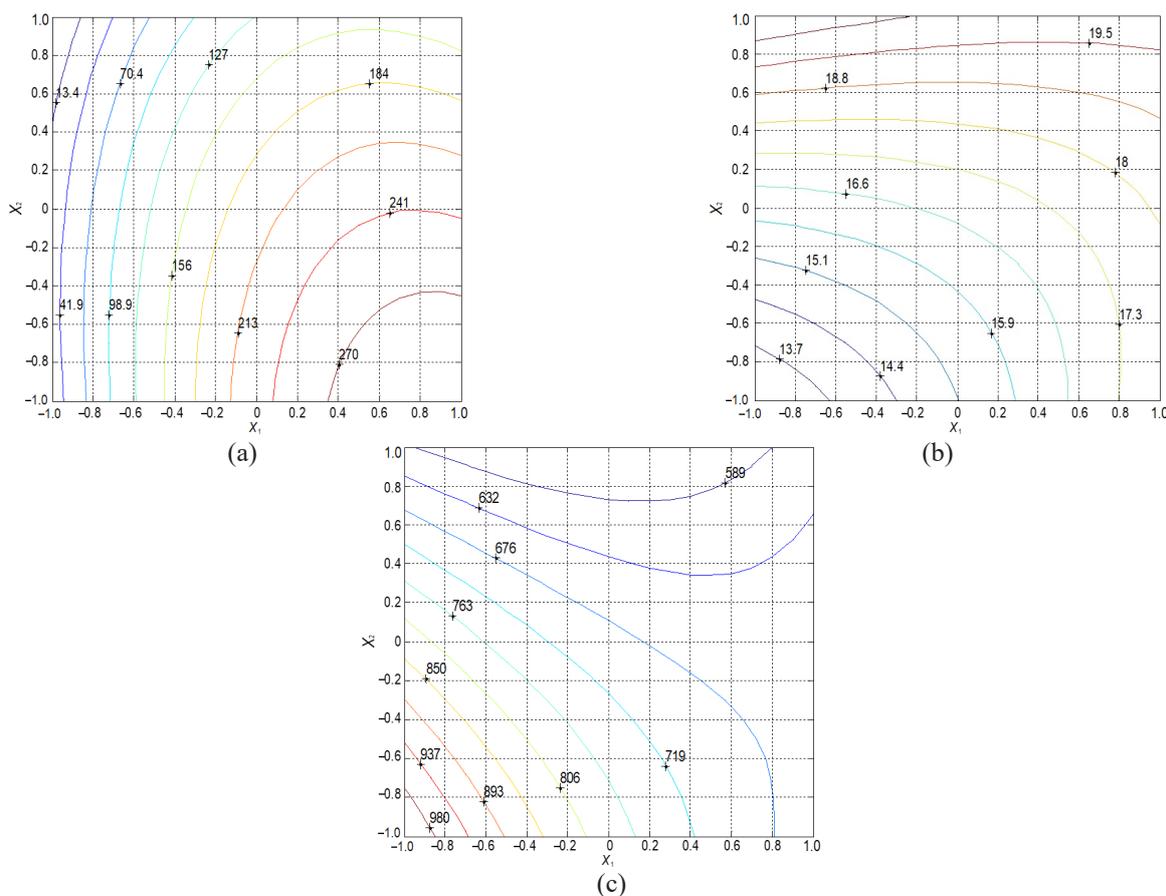


Рис. 3. Линии равных уровней функции Y при растяжении полимочевинных покрытий на основе смеси ПАК 1 и ПАК 2: (а) для времени жизни, (б) для прочности при растяжении, (с) для относительного удлинения.

Fig. 3. Isoline maps of the main performance characteristics of polyurea coatings based on a mixture of AAD-1 and AAD-2: (a) for curing time, (b) for tensile strength, and (c) for relative elongation.

Используя метод планирования двухфакторного эксперимента, были составлены уравнения регрессии для каждого из исследуемых свойств. При помощи критерия Фишера установлена адекватность уравнений. Полученные графики равных уровней позволяют использовать их для моделирования полимочевинных композиций с широкими эксплуатационными свойствами в соответствии с требованиями заказчика.

Вклад авторов

С.В. Романов – идея исследования, материальная база;

О.А. Ботвинова – проведение экспериментов, анализ полученных результатов;

Е.А. Тимаков – написание текста статьи, анализ полученных результатов;

Д.А. Ращупкина – написание текста статьи;
Ю.Т. Панов – общее руководство, научное редактирование.

Authors' contributions

S.V. Romanov – research idea, resource provision;
O.A. Botvinova – conducting research, analysis of the results;

E.A. Timakov – writing the text of the article, analysis of the results;

D.A. Rashchupkina – writing the text of the article;
Yu.T. Panov – supervision, scientific editing.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романов С.И., Ботвинова О.А., Тимаков Е.А., Чижова Л.А., Панов Ю.Т. Разработка композиции на основе полимочевины с увеличенным сроком службы. *Тонкие химические технологии*. 2021;16(2):176–183. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-2-176-183>
2. Аржаков М.С., Яковлев П.П., Ярышева А.Ю., Лопаткин А.И., Ярославов А.А. Механические свойства изоляционных покрытий на основе модифицированной полимочевины. *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах*. 2021;497(1):29–32. <https://doi.org/10.31857/S2686953521020035>
3. Botvinova O.A., Panov Y.T., Romanov S.V. Producing Bicomponent Sealants Based on Polyaspartate Urea Resins. *Polym. Sci. Ser. D*. 2020;13:407–413. <https://doi.org/10.1134/S1995421220040048>
4. Posey M.L., Hillman K.M., Klein H.P. New Secondary Amine Chain Extenders for Aliphatic Polyurea Materials. *Materials Science*. 2003. Corpus ID: 92430089
5. Akindoyo J., Beg M., Ghazali S., Islam M., Jeyaratnam N., Yuvaraj A.R. Polyurethane types, synthesis and applications-a Review. *RSC Adv*. 2016;6(115):114453–114482. <https://doi.org/10.1039/C6RA14525F>
6. Zilg C., Mulhaupt R. Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride-cured epoxy resins and layered silicates. *Macromol. Chem. Phys*. 1999;200(3):661–670. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(19990301\)200:3<661::AID-MACP661>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(19990301)200:3<661::AID-MACP661>3.0.CO;2-4)
7. Умнов А.Е. *Методы математического моделирования*. М.: МФТИ; 2021. 295 p.
8. Закгейм А.Ю. *Введение в моделирование процессов химической инженерии*. Серия «Химическая кибернетика». М.: Химия; 1982. 288 с.

REFERENCES

1. Romanov S.I., Botvinova O.A., Timakov E.A., Chizhova L.A., Panov Yu.T. Development of a polyurea-based composition with an extended life span. *Tonk. Khim. Technol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(2):176–183 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-2-176-183>
2. Arzhakov M.S., Yakovlev P.P., Yarysheva A.Y., et al. Mechanical Properties of Insulation Coatings Based on Modified Polyurea. *Dokl. Phys. Chem.* 2021;497(1):25–27. <https://doi.org/10.1134/S0012501621030015>
[Original Russian Text: Arzhakov M.S., Yakovlev P.P., Yarysheva A.Y., Lopatkin A.I., Yaroslavov A.A. Mechanical Properties of Insulation Coatings Based on Modified Polyurea. *Doklady Rossiiskoi akademii nauk. Khimiya, nauki o materialakh*. 2021;497(1):29–32 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S2686953521020035>]
3. Botvinova O.A., Panov Y.T., Romanov S.V. Producing Bicomponent Sealants Based on Polyaspartate Urea Resins. *Polym. Sci. Ser. D*. 2020;13:407–413. <https://doi.org/10.1134/S1995421220040048>
4. Posey M.L., Hillman K.M., Klein H.P. New Secondary Amine Chain Extenders for Aliphatic Polyurea Materials. *Materials Science*. 2003. Corpus ID: 92430089
5. Akindoyo J., Beg M., Ghazali S., Islam M., Jeyaratnam N., Yuvaraj A.R. Polyurethane types, synthesis and applications-a Review. *RSC Adv*. 2016;6(115):114453–114482. <https://doi.org/10.1039/C6RA14525F>
6. Zilg C., Mulhaupt R. Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride-cured epoxy resins and layered silicates. *Macromol. Chem. Phys*. 1999;200(3):661–670. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(19990301\)200:3<661::AID-MACP661>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(19990301)200:3<661::AID-MACP661>3.0.CO;2-4)

9. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. *Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: учебник для химико-технологических специальностей вузов*. М.: Высшая школа; 1985. 327 с.

7. Umnov A.E. *Metody matematicheskogo modelirovaniya (Methods of mathematical modeling)*. Moscow: MFTI; 295 p. (in Russ.).

8. Zakgeim A.Yu. *Vvedenie v modelirovanie protsessov khimicheskoi inzhenerii*. Seriya "Khimicheskaya kibernetika" (Introduction to chemical engineering process modeling. Series "Chemical cybernetics"). Moscow: Khimiya; 1982. 288 p. (in Russ.).

9. Akhnazarova S.L., Kafarov V.V. *Metody optimizatsii eksperimenta v khimicheskoi tekhnologii: uchebnik dlya khimiko-tekhnologicheskikh spetsial'nostei vuzov (Methods of experiment optimization in chemical technology: a textbook for chemical engineering specialties of universities)*. Moscow: Vysshaya shkola; 1985. 327 p. (in Russ.).

Об авторах:

Романов Сергей Викторович, к.т.н., директор ООО «Эласт-ПУ» (600026, Россия, Владимир, ул. Гастелло, д. 21а). E-mail: romanov-elastpu@mail.ru. Scopus Author ID 55809569400, SPIN-код РИНЦ 9952-4171, <https://orcid.org/0000-0002-5152-4678>

Ботвинова Ольга Андреевна, к.т.н., начальник исследовательской лаборатории ООО «Эласт-ПУ» (600026, Россия, Владимир, Гастелло, д. 21а). E-mail: ermolaeva_olya@inbox.ru. Scopus Author ID 56907022800, SPIN-код РИНЦ 3933-6884, <https://orcid.org/0000-0003-0217-8446>

Тимаков Евгений Александрович, старший преподаватель кафедры «Химические технологии», ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых» (600000, Россия, Владимир, ул. Горького, д. 87). E-mail: okakie@yandex.ru. Scopus Author ID 57219018403, SPIN-код РИНЦ 3178-1477, <https://orcid.org/0000-0003-3312-0810>

Ращупкина Дарья Андреевна, магистрант кафедры «Химические технологии», ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых» (600000, Россия, Владимир, ул. Горького, д. 87). E-mail: dashulka010220002016@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0001-7724-6218>

Панов Юрий Терентьевич, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Химические технологии», ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых» (600000, Россия, Владимир, ул. Горького, д. 87). E-mail: tpp_vlgu@mail.ru. Scopus Author ID 54789107500, SPIN-код РИНЦ 6961-3659, <https://orcid.org/0000-0001-8528-1195>

About the authors:

Sergei V. Romanov, Cand. Sci. (Eng.), Director of the Elast PU Production Company (21a, Gastello ul., Vladimir, 600026, Russia). E-mail: romanov-elastpu@mail.ru. Scopus Author ID 55809569400, RSCI SPIN-code 9952-4171, <https://orcid.org/0000-0002-5152-4678>

Olga A. Botvinova, Cand. Sci. (Eng.), Head of Research Laboratory, Elast PU Production Company (21a, Gastello ul., Vladimir, 600026, Russia). E-mail: ermolaeva_olya@inbox.ru. Scopus Author ID 56907022800, RSCI SPIN-code 3933-6884, <https://orcid.org/0000-0003-0217-8446>

Evgenii A. Timakov, Senior Lecturer, Chemical Technologies Department, Alexander and Nikolay Stoletovs Vladimir State University (87, Gor'kogo ul., Vladimir, 600026, Russia). E-mail: okakie@yandex.ru. Scopus Author ID 57219018403, RSCI SPIN-code 3178-1477, <https://orcid.org/0000-0003-3312-0810>

Dariya A. Rashchupkina, Master Student, Chemical Technologies Department, Alexander and Nikolay Stoletovs Vladimir State University (87, Gor'kogo ul., Vladimir, 600026, Russia). E-mail: dashulka010220002016@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0001-7724-6218>

Yuri T. Panov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chemical Technologies Department, Alexander and Nikolay Stoletovs Vladimir State University (87, Gor'kogo ul., Vladimir, 600026, Russia). E-mail: tpp_vlgu@mail.ru. Scopus Author ID 54789107500, RSCI SPIN-code 6961-3659, <https://orcid.org/0000-0001-8528-1195>

Поступила: 21.12.2022; получена после доработки: 26.05.2023; принята к опубликованию: 10.11.2023.
The article was submitted: December 21, 2022; approved after reviewing: May 26, 2023; accepted for publication: November 10, 2023.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-559-571>



УДК 546-386+54.31+54.057

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**«Зеленый» метод синтеза наночастиц оксида кобальта(II,III)
с улучшенной поверхностной активностью**

**Я. Абсалан¹, Р. Алабада², М.Р. Разави¹, М. Голизадех¹, О.В. Авраменко^{3,✉},
И.Н. Бычкова⁴, О.В. Ковальчукова^{3,4}**

¹Мешхедский университет им. Фирдоуси, Мешхед, 9177948974 Иран

²Университет Аль-Мутанна, Самава, 66001 Ирак

³Российский университет дружбы народов (РУДН), Москва, 117198 Россия

⁴Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, 115035 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: avramenko-ov@rudn.ru

Аннотация

Цели. Разработать новый «зеленый» метод синтеза наноразмерных материалов оксида кобальта(II,III) с улучшенной поверхностной активностью, используя неопасные для окружающей среды прекурсоры и растворители.

Методы. Предложен новый метод выделения наноразмерных частиц Co_3O_4 с высоко-развитой поверхностью. В качестве матриц впервые применены природные сахариды — гликоген, сахароза и глюкоза. В роли экологически чистого растворителя на всех стадиях процесса используется вода. Полиморфный состав синтезированных образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа. Морфологию полученных кристаллитов изучали по микрофотографиям оксидных фаз. Для измерения размера наночастиц использовалось программное обеспечение Image Pro Plus 6. Поверхностную активность выделенных образцов изучали методом Брунауэра–Эммета–Теллера и методом Ленгмюра. Для определения диаметра, объема и распределения пор применялся метод Баррета–Джойнера–Халенды.

Результаты. Размеры кристаллитов синтезированных образцов составляют 23, 36 и 30 нм для матриц глюкозы, гликогена и сахарозы соответственно. Изотермы адсорбции–десорбции для образцов, полученных на основе комплексов глюкозы и сахарозы, соответствуют IV типу, что свидетельствует о сильном взаимодействии между адсорбентом и адсорбированным образцом. Изотерма для образца, выделенного на основе комплекса с гликогеном, относится к другому типу и, скорее всего, указывает на то, что этот образец почти полностью мезопористый. Радиус пор составляет 1.2–1.6 нм.

Выводы. Разработан новый «зеленый» метод синтеза наноразмерных частиц оксида кобальта(II,III) с использованием природных сахаридов и деионизированной воды. Исследованы состав, морфология, строение и поверхностная активность полученных образцов. Показано, что природные сахариды благодаря полимерной структуре их металлокомплексов и способности связывать активный углерод на поверхности наночастиц, могут быть использованы в качестве матриц при синтезе наноразмерных оксидов металлов с большой поверхностной активностью.

Ключевые слова: наночастицы оксида кобальта(II,III), синтез, поверхностная активность, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия

Для цитирования: Абсалан Я., Алабада Р., Разави М.Р., Голизадех М., Авраменко О.В., Бычкова И.Н., Ковальчукова О.В. «Зеленый» метод синтеза наночастиц оксида кобальта(II,III) с улучшенной поверхностной активностью. *Тонкие химические технологии.* 2023;18(6):559–571. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-559-571>

RESEARCH ARTICLE

A green synthetic method for cobalt(II,III) oxide nanoparticles with high surface activity

Yahya Absalan¹, Rusul Alabada², Mohammad R. Razavi¹, Mostafa Gholizadeh¹, Oksana V. Avramenko^{3,✉}, Irina N. Bychkova⁴, Olga V. Kovalchukova^{3,4}

¹Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, 9177948974 Iran

²Al-Muthanna University, Al-Samawah, 66001 Iraq

³Peoples Friendship University of Russia (RUDN University), Moscow, 117198 Russia

⁴Kosygin Russian State University (Technology, Design, Art), Moscow, 117997 Russia

✉Corresponding author, e-mail: avramenko-ov@rudn.ru

Abstract

Objectives. To develop a new green method for the synthesis of nanosized materials of cobalt(II,III) oxide, with improved surface activity, using environmentally friendly precursors and solvents.

Methods. A green method was proposed, in order to isolate Co₃O₄ nanoparticles with high surface activity. Instead of the usual organic solvents, three different natural sugars, including glycogen, sucrose, and glucose were used for the first time as templates. Water as a green solvent was used in all the steps. The polymorphic composition of the synthesized samples was determined by means of X-ray phase analysis. The morphology of the obtained crystallites

was studied from micrographs of the oxide phases. Image Pro Plus 6 software was used to measure the size of nanoparticles. The surface activity of the isolated samples was studied using the Brunauer–Emmett–Teller method and the Langmuir method. The Barret–Joyner–Halenda method was used to determine the diameter, volume, and distribution of pores.

Results. The crystallite sizes of the samples are 23 nm, 36 nm, and 30 nm for glucose, glycogen, and sucrose templates, respectively. Adsorption–desorption isotherms for samples obtained from complexes of glucose and sucrose correspond to type IV, indicating a strong interaction between the adsorbent and the adsorbed sample. The isotherm for the sample isolated from the complex with glycogen is of a different type and most likely indicates that this sample is almost completely mesoporous. The pore radii are found in the interval 1.2–1.6 nm.

Conclusions. A new green method for the synthesis of nanosized particles of Co(II,III) oxide using natural saccharides and deionized water was developed. The composition, morphology, structure, and surface activity of the samples obtained were studied. It was shown that due to the polymeric structure of their metal complexes and the ability to bind active carbon on the surface of nanoparticles, natural saccharides can be used as matrices in the synthesis of nanosized metal oxides with high surface activity.

Keywords: nanoparticles of cobalt(II,III) oxide, synthesis, surface activity, X-ray phase analysis, Fourier transform IR spectroscopy, electron spectroscopy

For citation: Absalan Ya., Alabada R., Razavi M.R., Gholizadeh M., Avramenko O.V., Bychkova I.N., Kovalchukova O.V. A green synthetic method for cobalt(II,III) oxide nanoparticles with high surface activity. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(6):559–571. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-559-571>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наноразмерные материалы, благодаря своим уникальным свойствам, широко применяются в повседневной жизни и различных отраслях промышленности, таких как медицина, экология и лакокрасочная промышленность [1–4]. Однако существенным недостатком их синтеза является использование опасных для окружающей среды прекурсоров и растворителей. Поэтому актуальной задачей является поиск экологически чистого и высокоэффективного способа выделения наночастиц оксидов металлов с высокой поверхностной активностью.

Оксид кобальта(II,III) интересен своими специфическими свойствами. Материалы на основе Co_3O_4 обладают свойствами полупроводников *p*-типа и проявляют магнитные свойства [5, 6]. Они применяются в качестве молекулярных детекторов, электрохимических накопителей, магнитных носителей информации, преобразователей солнечной энергии и в электронной промышленности, а также

в роли каталитических систем различного назначения, включая органический синтез и очистку окружающей среды от токсичных примесей [7–14].

Наночастицы Co_3O_4 представляют собой устойчивые структуры различной морфологии [15] (стержни [16], листы [17], трубки [11, 18], кубы [19] и сферы [20, 21]). Упорядоченные структуры, выделенные гидротермальным методом, были изучены Ху и соавторами [22], показано, что наночастицы шпинели Co_3O_4 имеют более низкую кристалличность и меньший размер кристаллита.

Ранее нами были синтезированы и исследованы наночастицы оксидов 3d-металлов с использованием в качестве прекурсоров металлоорганических комплексов на основе алкил- и бензилнитрозогидроксиламинатов [23], бифенольных соединений [24–26] и полигидроксibenзойных кислот [27, 28].

В настоящей работе сообщается о новом «зеленом» методе синтеза наночастиц Co_3O_4 с использованием деионизированной воды и природных сахаридов и исследовании их поверхности.

Показано, что данный метод можно рассматривать как перспективный способ синтеза различных нанокристаллических материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые в работе сахара, гликоген и глюкоза марки ч. и гексагидрат хлорида кобальта(II) марки х.ч. приобретены в компании *Sigma-Aldrich*, США.

Методика синтеза наночастиц Co_3O_4 . 10 г соответствующего сахара растворяли в 50 мл деионизированной воды и перемешивали. Одновременно во втором стакане растворяли 2.96 г гексагидрата хлорида кобальта(II) в деионизированной воде и перемешивали до получения однородного раствора. Затем раствор сахара медленно вливали в раствор соли кобальта и перемешивали при 75 °С в течение 1 ч. Раствор выдерживали при температуре 20 °С до образования геля. Полученный гель переносили в печь для предварительного прокаливания при 120 °С. Высушенный образец прокаливали при 650 °С для получения соответствующего оксида кобальта. Выходы конечных продуктов составляют 60–70%.

Элементный анализ на содержание кобальта проводили методом комплексонометрического титрования [29]. Содержание углерода определяли микрометодами [30]. Результаты элементного анализа:

Образец 1 (получен на основе комплекса с сахарозой). Найдено: Co — 73.15%; C — следы (<0.5%). Для Co_3O_4 вычислено: Co — 73.42%.

Образец 2 (получен на основе комплекса с гликогеном). Найдено: Co — 73.38%; C — не обнаружено. Для Co_3O_4 вычислено: Co — 73.42%.

Образец 3 (получен на основе комплекса с глюкозой). Найдено, %: Co — 73.18; C — следы (<0.5%). Для Co_3O_4 вычислено: Co — 73.42%.

Рентгенограммы оксидных фаз были получены на автоматическом дифрактометре GNR (*GNR Analytical Instruments Group*, Италия) в непрерывном режиме. Рабочая длина волны 1.541 Å (Cu- K_α). Расшифровка рентгенограмм проводилась с помощью программы GNR Explorer (*GNR Analytical Instruments Group*, Италия)¹.

Поверхностную активность синтезированных образцов определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) при 77 К на микрометрическом приборе Belsorp-mini II (*Microtrac Retsch*, Германия). Для оценки мезопористости и распределения пор по размерам использовался метод Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ). Чтобы подготовить и высушить материал перед измерением

и удалением паров воды, углекислого газа или других молекул, которые могут занимать объем полостей материала, образец помещали в сушильный шкаф на несколько часов при высокой температуре. Температура обезвоживания составляла 393.15 К, время обезвоживания 2 ч при давлении насыщенного водяного пара 84.737 кПа.

ПЭМ-изображения были получены с помощью микроскопа модели LEO 912AB (*Leitz-Opton*, Германия) в режиме низкого вакуума с использованием этанола в качестве диспергатора.

ИК-Фурье спектры образцов записывали на спектрометре AVATAR 370 (*Thermo Nicolet*, США) при температуре 20 °С в диапазоне 4000–400 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} в таблетках KBr.

Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Cary-50 (*Agilent Technologies Inc.*, США) в интервале длин волн 200–800 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и характеристика наночастиц Co_3O_4

Схема нового «зеленого» метода синтеза наночастиц Co_3O_4 представлена на рис. 1.

Полиморфный состав всех синтезированных образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа ($15^\circ < 2\theta < 80^\circ$) (рис. 2). Анализ рентгенограмм образцов, полученных с использованием различных прекурсоров, показывает, что шпинельная модификация Co_3O_4 (ICDD: 96-900-5889) высокой чистоты (пики 19.02° , 31.31° , 36.73° , 44.67° , 59.35° и 65.02°) является основной кристаллической структурой продуктов, полученных при термолитизе всех прекурсоров, причем наибольшая чистота характерна для Co_3O_4 , полученному при разложении раствора, содержащего гликоген. На основании литературных данных наличие малоинтенсивных пиков в области около 26° и 44° на рентгенограммах образцов оксида кобальта, полученного на основе глюкозы и сахарозы, может указывать на присутствие в образцах примеси углерода [31].

Размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния) D_c рассчитан по уравнению Шеррера (1):

$$D_c = k\lambda/\beta\cos\theta, \quad (1)$$

где k — коэффициент формы (приблизительно 0.9), λ — длина волны источника рентгеновского излучения (1.5406 Å), а β — ширина наблюдаемой дифракционной линии при ее половинном максимуме интенсивности (400).

¹ Explorer: G.N.R. srl – Analytical Instruments Group (gnr.it). Дата обращения: 23.05.2022. / Accessed May 23, 2022.

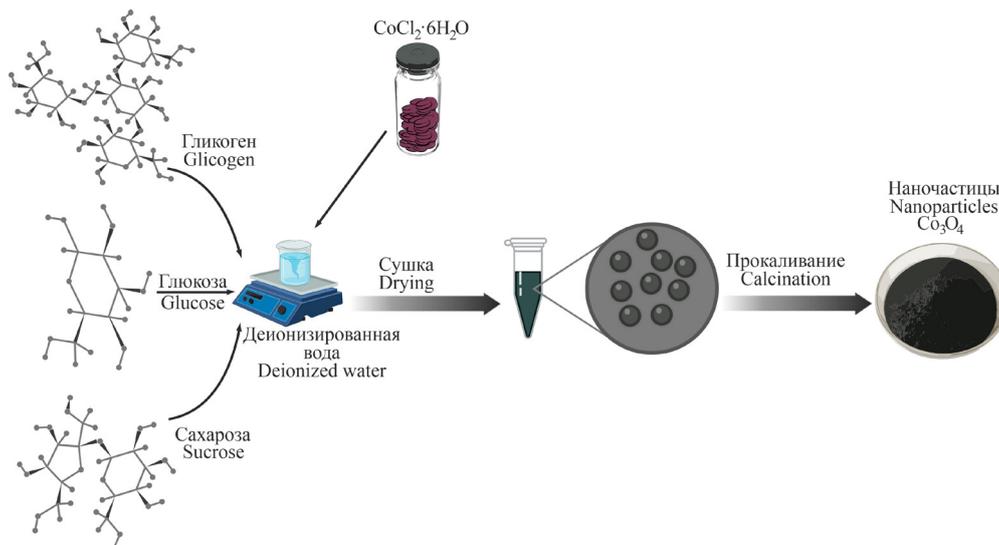


Рис. 1. Схема синтеза наночастиц Co_3O_4 .
 Fig. 1. Synthetic scheme for Co_3O_4 nanoparticles.

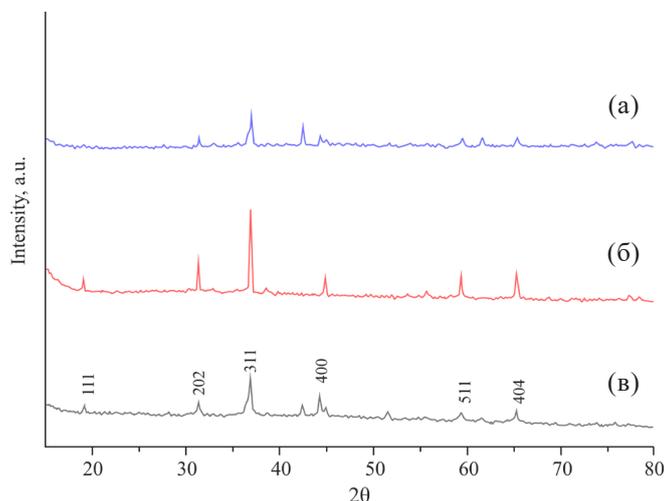


Рис. 2. Рентгенограммы оксидных фаз, полученных при прокаливании комплексов кобальта(II) с сахарозой (а), гликогеном (б) и глюкозой (в).

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of oxide phases obtained by calcination of cobalt(II) complexes with sucrose (a), glycogen (b), and glucose (c).

На основании полученных результатов размеры кристаллитов (областей когерентного рассеяния) образцов составляют 23, 36 и 30 нм для прекурсоров на основе глюкозы, гликогена и сахарозы соответственно.

Микрофотографии оксидных фаз, полученных прокаливанием кобальтовых комплексов сахарозы, гликогена и глюкозы, представлены на рис. 3. Как видно из рис. 3, форма наночастиц, полученная при прокаливании комплексов кобальта(II) с сахарозой, гликогеном и глюкозой, одинаковая, однако они различаются по размеру. Наибольший размер наночастиц наблюдается для продукта термолитиза комплекса с сахарозой, что соответствует результатам, полученным на основании анализа

рентгенограмм. Для измерения размера наночастиц использовалось программное обеспечение Image Pro Plus 6 (*Media Cybernetics, Inc.*, США)². Установлено, что средние размеры частиц для всех образцов лежат в пределах 5–30 нм.

Характеристика поверхности

Исследование состояния поверхности продуктов, полученных из растворов, содержащих различные сахара, проводили методом инфракрасной (ИК) спектроскопии в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ (рис. 4).

² <https://mediacy.com/image-pro/>. Дата обращения: 05.07.2022. / Accessed July 05, 2022.

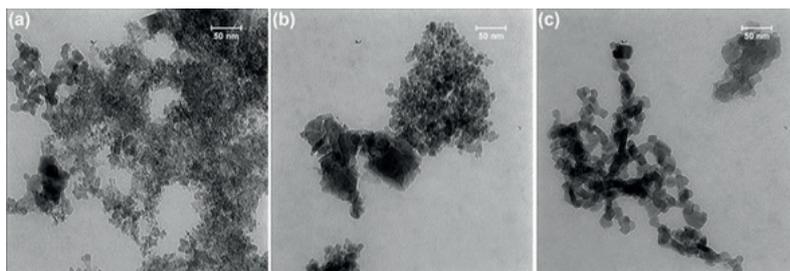


Рис. 3. Микрофотографии оксидных фаз, полученных при прокаливании комплексов кобальта(II) с сахарозой (а), гликогеном (b) и глюкозой (с).

Fig. 3. Micrographs of oxide phases obtained by calcination of cobalt(II) complexes with sucrose (a), glycogen (b), and glucose (c).

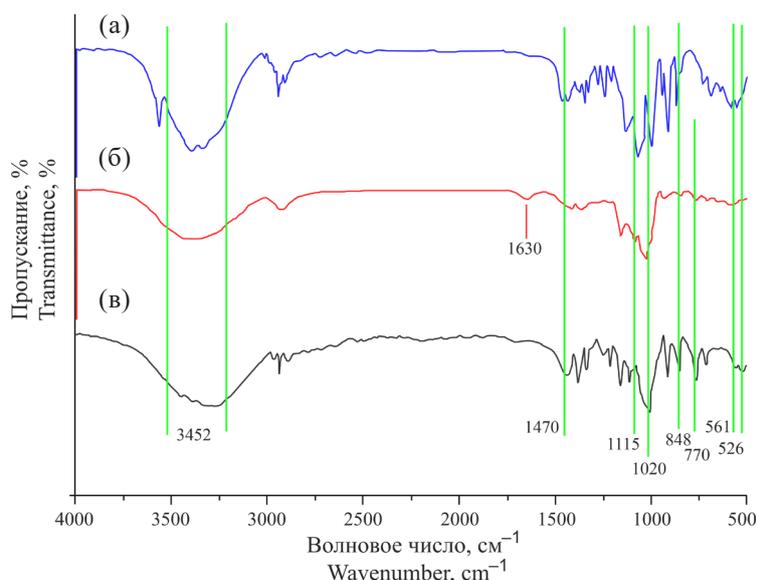


Рис. 4. ИК-спектры оксидных фаз, полученных прокаливанием комплексов кобальта сахарозы (а), гликогена (б) и глюкозы (в).

Fig. 4. IR spectra of oxide phases obtained by calcination of cobalt complexes of sucrose (a), glycogen (b), and glucose (c).

Согласно литературным данным, полосы 526 и 561 cm^{-1} соответствуют колебаниям связей Co^{3+}O в октаэдрическом окружении и Co^{2+}O в *s*-тетраэдрическом окружении в кристаллической решетке шпинели. Полоса 1115 cm^{-1} связана с валентными колебаниями CO связей карбонат-анионов, которые образуются вследствие адсорбции CO_2 на поверхности Co_3O_4 . Это согласуется с основными свойствами образующихся при прокаливании сахаридов оксидов кобальта(II,III). В случае Co_3O_4 , выделенного из комплекса с гликогеном, в ИК-спектре наблюдается дополнительная полоса поглощения 1630 cm^{-1} , которую можно отнести к деформационным колебаниям адсорбированных на поверхности молекул воды. В оксидах кобальта, выделенных из растворов, содержащих сахарозу и глюкозу, также присутствует полоса $\delta(\text{H}_2\text{O})$, однако интенсивность ее гораздо меньше. Широкая полоса 3400 cm^{-1}

связана с валентными колебаниями OH-групп гидратированной поверхности наночастиц Co_3O_4 . Поглощение при 1470 cm^{-1} вероятно связано с валентными колебаниями OCO_2 . Наблюдаемую полосу 848 cm^{-1} можно отнести к деформационным колебаниям связи Co–OH. Поглощение при 770 cm^{-1} может соответствовать $\delta(\text{OCO})$, а полоса 1020 cm^{-1} соответствует $\delta(\text{C}=\text{O})$.

Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции N_2 и кривая распределения пор образцов представлены на рис. 5. Поверхностную активность выделенных образцов изучали методом БЭТ. Для определения диаметра, объема и распределения пор применялся метод БДХ. Изотермы адсорбции–десорбции для образцов, полученных на основе комплексов глюкозы и сахарозы, соответствуют IV типу, что свидетельствует о сильном взаимодействии между адсорбентом и адсорбированным образцом (рис. 5а, 5в). Изотерма для образца,

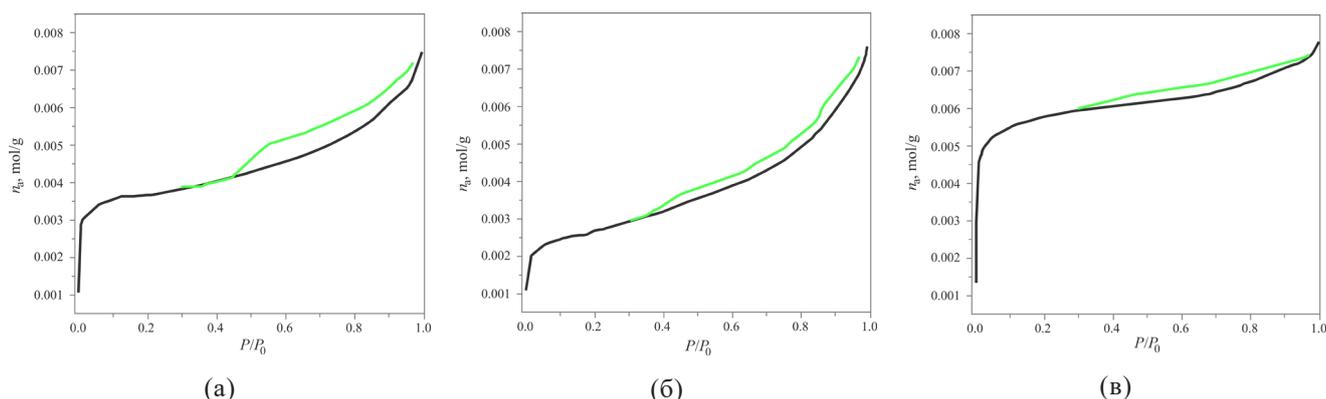


Рис. 5. Изотермы адсорбции–десорбции N_2 наночастицами, выделенными из кобальтовых комплексов глюкозы (а), гликогена (б) и сахарозы (в). n_a — количество адсорбированного вещества, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; P/P_0 — относительное давление (отношение давления в системе к давлению конденсации)

Fig. 5. Adsorption–desorption isotherms of N_2 by nanoparticles isolated from cobalt complexes of glucose (a), glycogen (b), and sucrose (c). n_a is the amount of adsorbed substance, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; P/P_0 is the relative pressure (ratio of system pressure to condensation pressure).

выделенного на основе комплекса с гликогеном, относится к другому типу и, скорее всего, указывает на то, что этот образец почти полностью мезопористый.

Важной текстурной характеристикой полученного материала является распределение пор по размерам. Исходя из изотерм и значений среднего диаметра пор, пористость наноразмерных частиц

представлена мезопорами (см. таблицу). Тип IV нанопор подтверждается видом изотерм адсорбции–десорбции и ярко выраженным гистерезисом, связанным с капиллярной конденсацией азота в мезопорах.

На основании анализа изотерм адсорбции–десорбции (рис. 5) видно, что монослои образуются при относительном давлении P/P_0 , равном

Таблица. Некоторые характеристики поверхности частиц Co_3O_4
Table. Some characteristics of the surface of Co_3O_4 particles

Параметры Parameters	Глюкоза Glucose	Гликоген Glycogen	Сахароза Sucrose
Метод БЭТ / BET analysis			
$V_m, \text{cm}^3/\text{g} / V_m, \text{cm}^3/\text{g}$	71.75	49.39	73.47
$a_{s,\text{БЭТ}}, \text{m}^2/\text{g} / a_{s,\text{BET}}, \text{m}^2/\text{g}$	312.27	214.96	319.78
C	6366.00	1975.80	9011.80
$V, \text{cm}^3/\text{g} / V, \text{cm}^3/\text{g}$	0.26	0.26	0.17
$d, \text{nm} / d, \text{nm}$	3.30	4.84	2.17
Метод БДХ / VJH analysis			
$V_m, \text{cm}^3/\text{g} / V_m, \text{cm}^3/\text{g}$	0.16	0.21	0.06
$r_p, \text{nm} / r_p, \text{nm}$	1.64	1.64	1.21
$a_s, \text{m}^2/\text{g} / a_s, \text{m}^2/\text{g}$	79.64	119.74	41.65
Метод Лэнгмюра / Langmuir plot			
$V_m, \text{cm}^3/\text{g} / V_m, \text{cm}^3/\text{g}$	65.71	45.54	69.61
$a_s, \text{m}^2/\text{g} / a_s, \text{m}^2/\text{g}$	286.00	198.20	302.98

Примечание: V_m — удельный объем пор, a_s — удельная поверхность пор, C — константа БЭТ, V — общий объем пор, d — средний диаметр пор, r_p — средний радиус пор.

Note: V_m is the specific pore volume, a_s is the specific pore surface area, C is the BET constant, V is the total pore volume, d is the average pore diameter, r_p is the average pore radius.

0.076, 0.05 и 0.04, и во всех образцах сформированы полностью. Известно, что существует взаимосвязь между формой петли гистерезиса и характером распределения мезопор в соединении. Поры наночастиц, полученных при термоллизе комплексов глюкозы и гликогена, с гистерезисом типа H4, бывают щелевидными (глюкоза и гликоген) и коническими (сахароза) [32].

БЭТ-анализ образцов показывает, что выделенные наночастицы Co_3O_4 обладают большой поверхностной активностью при почти одинаковом количестве (таблица). Большая величина константы C — отношения констант адсорбционного равновесия в первом слое и константы конденсации — связана, вероятно, с наноразмерами образующихся оксидов, так как для микро-размерных образцов ее значение обычно лежит в интервале от 50 до 200 [33]. Значительное различие значений V_m в случае образцов, полученных на основе глюкозы и сахарозы от такового для оксида кобальта, выделенного на основе комплекса гликогена, можно объяснить различным характером пор.

Согласно методу БДХ радиус пор у наночастиц Co_3O_4 , полученных из комплексов кобальта с глюкозой и гликогеном, одинаковый и равен 1.64 нм, а для наночастиц, выделенных из комплекса с сахарозой, он меньше и составляет 1.21 нм (рис. 6).

Поверхностная активность моно слоя наночастиц Co_3O_4 , полученная с использованием метода Лэнгмюра, согласуется с БЭТ-анализом, порядок поверхностной активности в обоих методах одинаковый (таблица). Таким образом, можно заключить, что представленный новый экологически чистый метод синтеза позволяет получать наноразмерные частицы с высокой поверхностной активностью.

Исследования спектральных характеристик фотокатализаторов является одним из наиболее важных факторов, который определяет их активность в особой области электромагнитного спектра. Для расчета ширины запрещенной зоны полученных образцов электронные спектры поглощения были записаны в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм (рис. 7). Все выделенные продукты обладают оптической плотностью в определенной области длин волн: 340 нм, 500 нм, и между 800 и 850 нм, что согласуется с опубликованными ранее данными [34].

Чтобы найти наилучшую активирующую область, для определения ширины запрещенной зоны был использован метод Тауца (2):

$$\alpha = \alpha_0(h\nu - E_g)n/h\nu \tag{2}$$

где α — коэффициент поглощения материала, α_0 — коэффициент пропорциональности, $h\nu$ — энергия падающего фотона (h — постоянная Планка, ν — частота падающего фотона), E_g — оптическая ширина запрещенной зоны, n — показатель преломления. Ширина запрещенной зоны получена из графика зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от $h\nu$. Значение $h\nu$ в точке пересечения касательной и оси x является шириной запрещенной зоны. На основании результата были получены значения ширины запрещенной зоны, равные 1.53, 2.48 и 3.65 эВ, что иллюстрирует способность наночастиц Co_3O_4 поглощать как ультрафиолетовой, так и в видимой областях спектра.

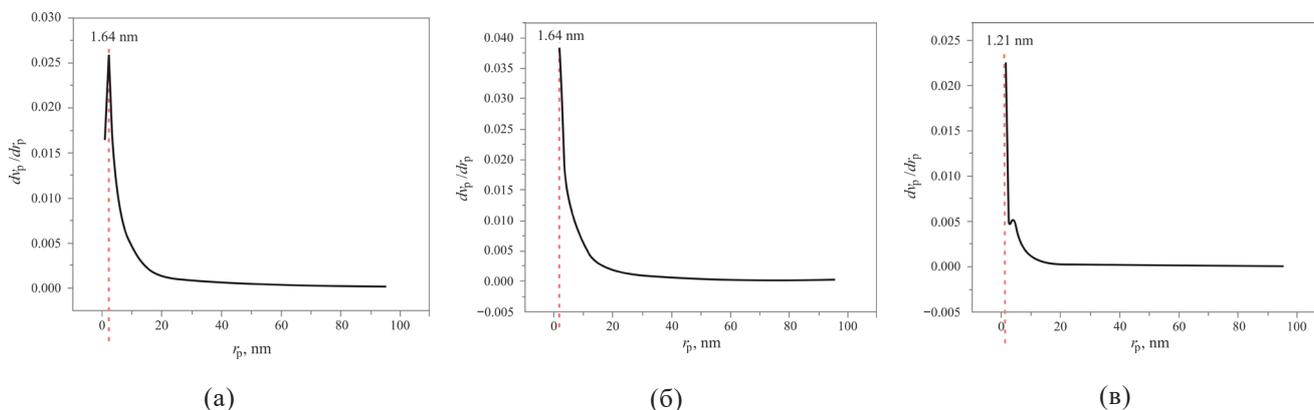


Рис. 6. БДХ-анализ наночастиц Co_3O_4 , выделенных из кобальтовых комплексов глюкозы (а), гликогена (б) и сахарозы (в), dv_p/dr_p — производная отношения удельного объема к среднему радиусу пор, r_p — радиус пор, нм.

Fig. 6. BJH analysis of Co_3O_4 nanoparticles isolated from cobalt complexes of glucose (a), glycogen (b), and sucrose (c); dv_m/dr_p is the derivative of the ratio of specific volume, r_p is the pore radius, nm.

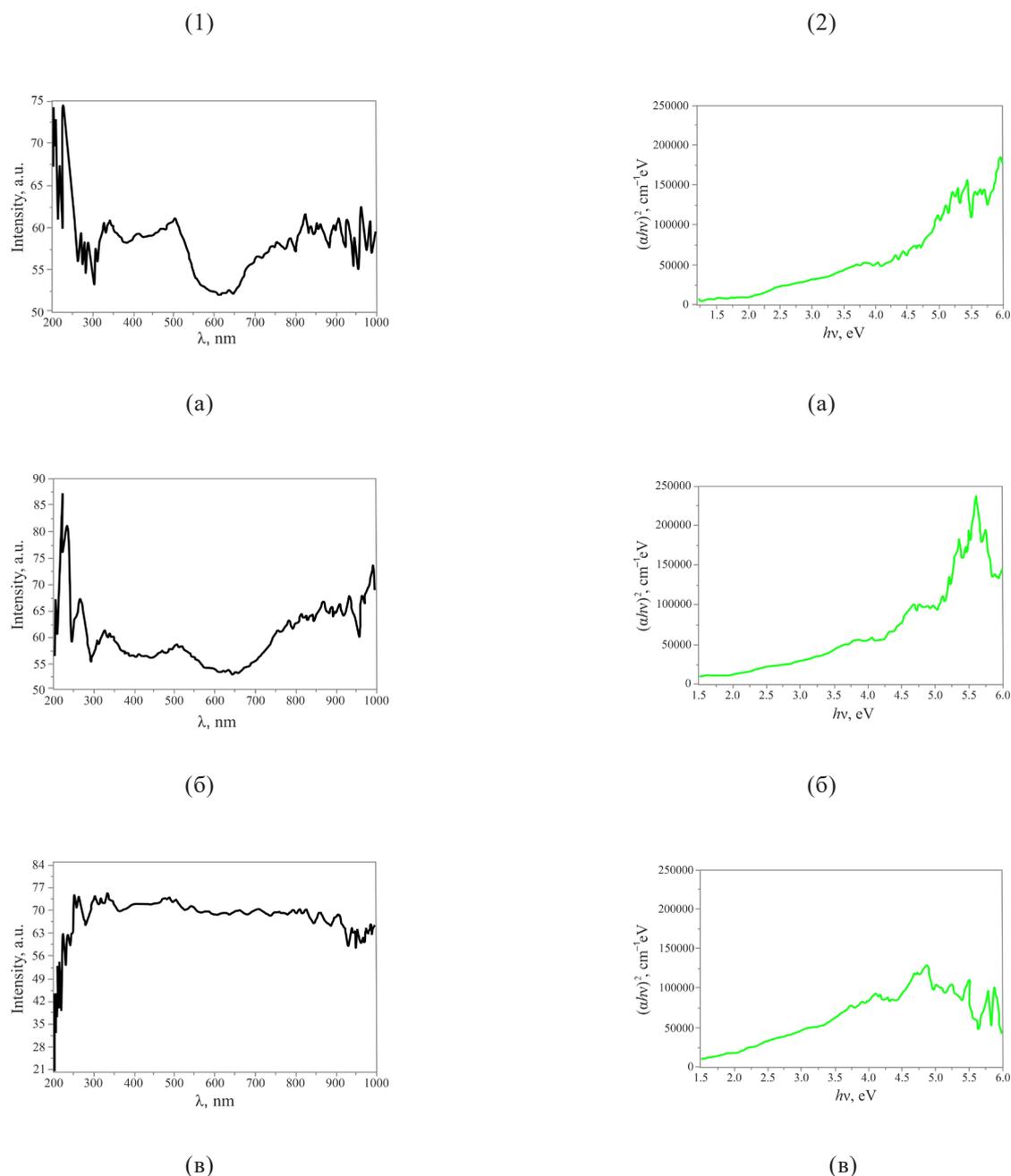


Рис. 7. Электронные спектры поглощения (1) и ширина запрещенной зоны (2) наночастиц Co_3O_4 , выделенных из кобальтовых комплексов глюкозы (а), гликогена (б) и сахарозы (в), $(\alpha h\nu)^2$ — квадрат коэффициента поглощения, $\text{cm}^{-1} \cdot \text{eV}$; $h\nu$ — энергия падающего фотона, eV .

Fig. 7. Electronic absorption spectra (1) and band gap (2) of Co_3O_4 nanoparticles isolated from cobalt complexes of glucose (a), glycogen (b), and sucrose (c); $(\alpha h\nu)^2$ is the absorption coefficient squared, $\text{cm}^{-1} \cdot \text{eV}$; $h\nu$ is the photon energy, eV .

Выделенные предлагаемым методом синтеза наночастицы Co_3O_4 обладают высокой поверхностной активностью, превышающей таковую для наночастиц, полученных другими способами. Возможной причиной является реакция горения природных сахаров при прокаливании, которая приводит к образованию углерода и его возможному связыванию с кобальтом с образованием карбида, сигналы которого наблюдаются на

рентгенограммах. Константа БЭТ (C) (см. таблицу), экспоненциально связанная с энергией адсорбции монослоя, очень высока (>200), что также иллюстрирует наличие активного углерода на поверхности наночастиц. Показано, что природный сахарид с большим количеством углерода в его молекулярной структуре обеспечивает большую поверхностную активность синтезированных наночастиц оксида кобальта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый «зеленый» метод синтеза наноразмерных частиц Co_3O_4 с использованием природных сахаридов и деионизированной воды. Экспериментально доказано, что природные сахара из-за полимерной структуры их металло-комплексов и способности инкорпорировать углерод на поверхности наночастиц могут быть использованы в качестве матриц при синтезе наночастиц оксидов металлов с большой поверхностной активностью. Кроме того, природные сахара благодаря экологичности и низкой себестоимости являются хорошей заменой классическим органическим соединениям, используемым в ранее разработанных методах синтеза наночастиц.

Благодарности

Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН, Россия, и Исследовательского совета Мешихедского университета имени Фирдоуси, Иран.

Acknowledgments

This study was supported by the RUDN University Strategic Academic Leadership Program, Russia, and the Research Council of Ferdowsi University of Mashhad, Iran.

Вклад авторов

Я. Абсалан – планирование и управление исследованиями, методология исследований, проведение исследований, анализ материалов исследований, написание текста статьи;

Р. Алабада – проведение исследований, анализ материалов исследований, выделение наночастиц;

М.Р. Разави – проведение исследований, анализ материалов исследований, изучение спектральных характеристик;

М. Голизадех – проведение исследований, анализ материалов исследований, изучение поверхности наночастиц;

О.В. Авраменко – анализ материалов исследований, редактирование статьи, автор-корреспондент;

И.Н. Бычкова – проведение исследований, валидация продуктов исследований;

О.В. Ковальчук – формулировка научной концепции работы, общее руководство, анализ материалов исследований, авторский надзор, рецензирование и редактирование статьи, научное консультирование.

Authors' contributions

Y. Absalan – planning and conducting research, research methodology, conducting research, analyzing research materials, writing the manuscript;

R. Alabada – conducting research, analyzing research materials, obtaining nanoparticles;

M.R. Razavi – conducting research, analyzing research materials, study of spectral characteristics;

M. Gholizadeh – conducting research, analyzing research materials, study of the surface of nanoparticles;

O.V. Avramenko – analyzing research materials, article editing, corresponding author;

I.N. Bychkova – conducting research, validation of research products;

O.V. Kovalchukova – formulation of the scientific concept, general management, analyzing research materials, author's supervision, reviewing and editing the article, scientific consulting.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Sindhvani S., Chan W.C.W. Nanotechnology for modern medicine: next step towards clinical translation. *J. Intern. Med.* 2021;290(3):486–498. <https://doi.org/10.1111/joim.13254>

2. Cao Y., Li S., Chen J. Modeling better *in vitro* models for the prediction of nanoparticle toxicity: a review. *Toxicol. Mech. Methods.* 2021;31(1):1–17. <https://doi.org/10.1080/15376516.2020.1828521>

3. Hsu J.C., Nieves L.M., Betzer O., Sadan T., Noël P.B., Popovtzer R., Cormode D.P. Nanoparticle contrast agents for X-ray imaging applications. *WIREs Nanomed. Nanobiotechnol.* 2020;12(2):e1642. <https://doi.org/10.1002/wnan.1642>

4. Temizel-Sekeryan S., Hicks A.L. Global environmental impacts of silver nanoparticle production methods supported by life cycle assessment. *Resour. Conserv. Recycl.* 2020;156:104676. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104676>

5. Makhlof S.A. Magnetic properties of Co_3O_4 nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* 2002;246(1–2):184–190. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00050-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00050-1)
6. Wang R.M., Liu C.M., Zhang H.Z., Chen C.P., Guo L., Xu H.B., Yang S.H. Porous nanotubes of Co_3O_4 : Synthesis, characterization, and magnetic properties. *Appl. Phys. Lett.* 2004;85:2080–2082. <https://doi.org/10.1063/1.1789577>
7. Rashad M., Rüsing M., Berth G., Lischka K., Pawlis A. CuO and Co_3O_4 nanoparticles: synthesis, characterizations, and Raman spectroscopy. *J. Nanomater.* 2013;2013:Article ID 714853. <https://doi.org/10.1155/2013/714853>
8. Lanje A.S., Ningthoujam R.S., Sharma S.J., Pode R.B., Vatsa R.K. Luminescence properties of $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ nanoparticles. *Int. J. Nanotechnol.* 2010;7(9–12):979–988. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2010.034703>
9. Duan X., Huang Y., Agarwal R., Lieber C.M. Single-nanowire electrically driven lasers. *Nature.* 2003;421:241–245. <https://doi.org/10.1038/nature01353>
10. Seo Hee J.U., Hong S.K., Jang H.C., Kang Y.C. Fine size cobalt oxide powders prepared by spray pyrolysis using two types of spray generators. *J. Ceramic Soc. Japan.* 2007;115(1344):507–510. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.115.507>
11. Lou X.W., Deng D., Lee J.Y., Feng J., Archer L.A. Self-supported formation of needlelike Co_3O_4 nanotubes and their application as lithium-ion battery electrodes. *Adv. Mater.* 2008;20(2):258–262. <https://doi.org/10.1002/adma.200702412>
12. Li Y.G., Tan B., Wu Y.Y. Mesoporous Co_3O_4 nanowire arrays for lithium ion batteries with high capacity and rate capability. *Nano Lett.* 2008;8(1):265–270. <https://doi.org/10.1021/nl0725906>
13. Henglein A. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chem. Rev.* 1989;89(8):1861–1873. <https://doi.org/10.1021/cr00098a010>
14. Hagfeldt A., Grätzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chem. Rev.* 1995;95(1):49–68. <https://doi.org/10.1021/cr00033a003>
15. Zhu X., Bai B., Zhou B., Ji S. Co_3O_4 nanoparticles with different morphologies for catalytic removal of ethyl acetate. *Catal. Commun.* 2021;156:106320. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2021.106320>
16. Nguyen H., El-Safty S.A. Meso- and macroporous Co_3O_4 nanorods for effective VOC gas sensors. *J. Phys. Chem. C.* 2011;115(17):8466–8474. <https://doi.org/10.1021/jp1116189>
17. Li L.L., Chu Y., Liu Y., Song J.L., Wang D., Du X.W. A facile hydrothermal route to synthesize novel Co_3O_4 nanoplates. *Mater. Lett.* 2008;62(10–11):1507–1510. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.09.012>
18. Li W.Y., Xu L.N., Chen J. Co_3O_4 nanomaterials in lithium-ion batteries and gas sensors. *Adv. Funct. Mater.* 2005;15(5):851–857. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400429>
19. Xu R., Hua C.Z. Mechanistic investigation on salt-mediated formation of free-standing Co_3O_4 nanocubes at 95°C. *J. Phys. Chem. B.* 2003;107(4):926–930. <https://doi.org/10.1021/jp021094x>
20. Sun X.M., Li Y.D. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004;43(5):597–601. <https://doi.org/10.1002/anie.200352386>
21. Sun X.M., Liu J.F., Li Y.D. Use of carbonaceous polysaccharide microspheres as templates for fabricating metal oxide hollow spheres. *Chem. Eur. J.* 2006;12(7):2039–2047. <https://doi.org/10.1002/chem.200500660>
22. Hu L.H., Peng Q., Li Y.D. Selective synthesis of Co_3O_4 nanocrystal with different shape and crystal plane effect on catalytic property for methane combustion. *J. Amer. Chem. Soc.* 2008;130(48):16136–16137. <https://doi.org/10.1021/ja806400e>
23. Ковальчукова О.В., Бостанабад А.Ш., Лобанов Н.Н., Рудакова Т.А., Страшнов П.В., Скаржевский Ю.А., Зюзин И.Н. Алкил- и бензилнитрозогидроксиламинаты меди(II) как прекурсоры для синтеза микро- и наноразмерных оксидов меди(I) различной морфологии. *Неорган. материалы.* 2014;50(11):1183–1188. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14110098>
- [Kovalchukova O.V., Bostanabad A.Sh., Lobanov N.N., et al. Copper(II) alkyl- and benzylnitrosohydroxylamines as precursors for the synthesis of copper(I) oxide micro- and nanoparticles of various morphologies. *Inorg. Mater.* 2014;50(11):1093–1098. <https://doi.org/10.1134/S0020168514110090>]
24. Absalan Y., Fortalnova E.A., Lobanov N.N., Dobrokhotova E.V., Kovalchukova O.V. Ti (IV) complexes with some diphenols as precursors for TiO_2 nano-sized catalysts. *J. Organomet. Chem.* 2018;859:80–91. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.02.002>
25. Absalan Y., Kovalchukova O.V., Bratchikova I.G., Lobanov N.N. Novel synthesis method for photo-catalytic system based on some 3d-metal titanates. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2017;28(23):18207–18219. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7769-6>
26. Absalan Y., Ryabov M.A., Kovalchukova O.V. Thermal decomposition of bimetallic titanium complexes: A new method for synthesizing doped titanium nano-sized catalysts and photocatalytic application. *Mater. Sci. Eng. C.* 2019;97:813–826. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.077>
27. Absalan Y., Gholizadeh M., Butusov L., Bratchikova I., Kopylov V., Kovalchukova O. Titania nanotubes (TNTs) prepared through the complex compound of gallic acid with titanium; examining photocatalytic degradation of the obtained TNTs. *Arab. J. Chem.* 2020;13(10):7274–7288. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.02.023>
28. Алабада Р., Авраменко О.В., Исаева Н.Ю., Ковальчукова О.В., Абсалан Я. Комплексные соединения переходных металлов с гидроксидароматическими карбоновыми кислотами как прекурсоры для синтеза наноразмерных оксидов металлов. *Изв. АН. Сер. хим.* 2020;(5):934–940. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2851-2>
- [Alabada R., Avramenko O.V., Absalan Y., et al. Complex compounds of transition metals with hydroxyaromatic carboxylic acids as precursors for the synthesis of nanosized metal oxides. *Rus. Chem. Bul.* 2020;69(5):934–940. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2851-2>]
29. Шварценбах Г., Флашка Г. *Комплексонометрическое титрование*. М.: Химия; 1970. 360 с.
- [Shvartsenbakh G., Flashka G. *Kompleksonometricheskoe titrovaniye (Complexometric Titration)*. Moscow: Khimiya; 1970. 360 p. (in Russ.)]
30. Климова В.А. *Основные микрометоды анализа органических соединений*. М.: Химия; 1975. 224 с.
- [Klimova V.A. *Osnovnyye mikrometody analiza organicheskikh soedinenii (Basic Micromethods for the Analysis of Organic Compounds)*. Moscow: Khimiya; 1975. 224 p. (in Russ.)]
31. Chernyak S.A., Suslova E.V., Ivanov A.S., Egorov A.V., Maslakov K.I., Savilov S.V., Lunin V.V. Co catalysts supported on oxidized CNTs: Evolution of structure during preparation, reduction and catalytic test in Fischer-Tropsch synthesis. *Appl. Catal. A Gen.* 2016;523:221–229. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.06.012>

32. Shrestha S., Wang B., Dutta P. Nanoparticle processing: Understanding and controlling aggregation. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020;279:102162. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102162>

33. Sathyamurthy R., Kabeel A.E., Balasubramanian M., Devarajan M., Sharshir S.W., Manokar A.M. Experimental study on enhancing the yield from stepped solar still coated using fumed silica nanoparticle in black paint. *Mater. Lett.* 2020;272:127873. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127873>

34. Arani R.P., Sathyamurthy R., Chamkha A., Kabeel A.E., Deverajan M., Kamalakannan K., Balasubramanian M., Manokar A.M., Essa F., Saravanan A. Effect of fins and silicon dioxide nanoparticle black paint on the absorber plate for augmenting yield from tubular solar still. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021;28(26):35102–35112. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13126-y>

Об авторах:

Абсалан Яхья, к.х.н., научный сотрудник, Мешхедский университет им. Фирдоуси (9177948974, Иран, Мешхед, провинция Разави Хорасан). E-mail: yahyaabsalan2014@gmail.com. Scopus Author ID 57195604436, ResearcherID C-1074-2019, <https://orcid.org/0000-0003-2738-9645>

Алабада Русул, к.х.н., ассистент, Университет Аль-Мутанна, (66001, Ирак, Самава, провинция Аль-Мутанна). E-mail: ms.rusul@mail.ru. Scopus Author ID 56600857900, <https://orcid.org/0000-0001-7274-6803>

Разави Мохаммад Реза, студент, Мешхедский университет им. Фирдоуси, (9177948974, Иран, Мешхед, Разави Хорасан). E-mail: yahyaabsalan2014@gmail.com. Scopus Author ID 57448976600.

Голизадех Мостафа, к.х.н., научный сотрудник, Мешхедский университет им. Фирдоуси, (9177948974, Иран, Мешхед, Разави Хорасан). E-mail: yahyaabsalan2014@gmail.com. Scopus Author ID 55907553300, ResearcherID E-8281-2017, <https://orcid.org/0000-0002-9947-2248>

Авраменко Оксана Владимировна, к.х.н., доцент кафедры общей химии, ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы» (РУДН) (117198, Россия, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6). E-mail: avramenko-ov@rudn.ru. Scopus Author ID 6603223708, ResearcherID E-6124-2018, SPIN-код РИНЦ 9740-7682, <https://orcid.org/0000-0003-2286-0565>

Ковальчукова Ольга Владимировна, д.х.н., заведующий кафедрой неорганической и аналитической химии, ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» (115035, Россия, Москва, ул. Садовническая, д. 33). E-mail: kovalchukova-ov@rguk.ru. Scopus Author ID 6602446862, ResearcherID E-5904-2014, SPIN-код РИНЦ 7508-4053, <https://orcid.org/0000-0002-6684-5829>

Бычкова Ирина Николаевна, к.т.н., директор Института химических технологий и промышленной экологии, ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» (115035, Россия, Москва, ул. Садовническая, д. 33). E-mail: bychkova-in@rguk.ru

About the authors:

Yahya Absalan, Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Ferdowsi University of Mashhad (Razavi Khorasan Province, Mashhad, 9177948974, Iran). E-mail: yahyaabsalan2014@gmail.com. Scopus Author ID 57195604436, ResearcherID C-1074-2019, <https://orcid.org/0000-0003-2738-9645>

Rusul Alabada, Cand. Sci. (Chem.), Assistant, Al-Muthanna University (Al-Muthanna Province, Al-Samawah, 66001, Iraq). E-mail: ms.rusul@mail.ru. Scopus Author ID 56600857900, <https://orcid.org/0000-0001-7274-6803>

Mohammad Reza Razavi, Student, Ferdowsi University of Mashhad, (Razavi Khorasan Province, Mashhad, 9177948974, Iran). E-mail: yahyaabsalan2014@gmail.com. Scopus Author ID 57448976600.

Mostafa Gholizadeh, Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Ferdowsi University of Mashhad, (Razavi Khorasan Province, Mashhad, 9177948974, Iran). E-mail: yahyaabsalan2014@gmail.com. Scopus Author ID 55907553300, ResearcherID E-8281-2017, <https://orcid.org/0000-0002-9947-2248>

Oksana V. Avramenko, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of General Chemistry, Patrice Lumumba Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University) (6, Miklukho-Maklaya Ul., Moscow, 117198, Russia). E-mail: avramenko-ov@rudn.ru. Scopus Author ID 6603223708, ResearcherID E-6124-2018, RSCI SPIN-code 9740-7682, <https://orcid.org/0000-0003-2286-0565>

Olga V. Kovalchukova, Dr. Sci. (Chem.), Head of the Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Kosygin State University of Russia (33, Sadovnicheskaya ul., Moscow, 117997, Russia). E-mail: kovalchukova-ov@rguk.ru. Scopus Author ID 6602446862, ResearcherID E-5904-2014, RSCI SPIN-code 7508-4053, <https://orcid.org/0000-0002-6684-5829>

Irina N. Bychkova, Cand. Sci. (Eng.), Director of the Institute of Chemical Technology and Industrial Ecology, Kosygin State University of Russia (33, Sadovnicheskaya ul., Moscow, 117997, Russia). E-mail: bychkova-in@rguk.ru

*Поступила: 10.04.2023; получена после доработки: 03.05.2023; принята к опубликованию: 14.11.2023.
The article was submitted: April 10, 2023; approved after reviewing: May 03, 2023; accepted for publication: November 14, 2023.*

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-572-582>



УДК 544.3.01:661.689:661.686

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Исследование процесса фторирования титаномагнетитового концентрата дифторидом аммония

А.Н. Дьяченко

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

✉ Corresponding author, e-mail: dyachenko@mirea.ru

Аннотация

Цели. Исследование технологических особенностей новой фторидной технологии производства диоксида титана методом разложения титаномагнетитового концентрата с помощью фторидов аммония.

Методы. Формы нахождения титановых и железистых составляющих в процессе фторирования титаномагнетитового концентрата и сублимационного разделения компонентов определялись рентгенофазовым анализом и масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой. Кинетика сублимации титановой составляющей экспериментально изучена термическим разложением гексафтортитаната аммония.

Результаты. В результате фторирования титаномагнетитового концентрата дифторидом аммония образуются продукты реакции в виде соединений $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, что доказано химическим и рентгенофазовым анализом. С помощью последнего сублимационного отделения титановой составляющей получен целевой продукт, представленный смесью фторотитанатов аммония. Методом десублимации титансодержащей фракции выделена смесь NH_4TiF_5 – $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ – $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$, содержание титана в которой находится на уровне 30.6%, а содержание примесей (Fe, V, Si) минимально (0.45%). Определена энергия активации гетерогенной реакции и лимитирующая стадия процесса.

Выводы. Получен высокочистый титановый продукт (смесь фторотитанатов аммония), который является ценным коммерческим продуктом для промышленного производства пигментного диоксида титана из титаномагнетитового концентрата и ильменита.

Ключевые слова: фториды аммония, гексафторотитанат аммония, титаномагнетитовый концентрат, диоксид титана

Для цитирования: Дьяченко А.Н. Исследование процесса фторирования титаномагнетитового концентрата дифторидом аммония. *Тонкие химические технологии.* 2023;18(6):572–582. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-572-582>

RESEARCH ARTICLE

Fluorination of titanomagnetite concentrate with ammonium bifluoride

Alexander N. D'yachenko

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: dyachenko@mirea.ru

Abstract

Objectives. To study the technological features of a new fluoride technology for the production of titanium dioxide by the decomposition of titanomagnetite concentrate with ammonium fluorides.

Methods. The chemical species of the titanium and iron components in the fluorination of titanomagnetite concentrate and sublimation separation of components were determined by means of X-ray powder diffraction analysis and inductively coupled plasma mass spectrometry. The kinetics of sublimation of the titanium component by the thermal decomposition of ammonium hexafluorotitanate was experimentally studied.

Results. The products of the fluorination of titanomagnetite concentrate with ammonium bifluoride are compounds $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ and $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, as proven by chemical analysis and X-ray powder diffraction analysis. The subsequent sublimation separation of the titanium component produced the target product: a mixture of ammonium fluorotitanates. The desublimation of the titanium-containing fraction gave an $\text{NH}_4\text{TiF}_5-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6-(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ mixture, the titanium content of which is 30.6% and the content of impurities (Fe, V, Si) is a minimum (0.45%). The activation energy of the heterogeneous reaction and the rate-limiting step of the process were also determined.

Conclusions. A high-purity titanium product (a mixture of ammonium fluorotitanates) is obtained. This is a valuable commercial product for the industrial production of titanium dioxide pigment from titanomagnetite concentrate and ilmenite.

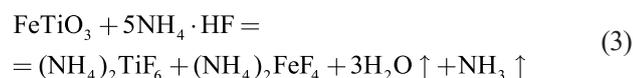
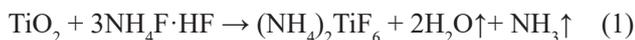
Keywords: ammonium fluorides, ammonium hexafluorotitanate, titanomagnetite concentrate, titanium dioxide

For citation: D'yachenko A.N. Fluorination of titanomagnetite concentrate with ammonium bifluoride. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(6):572–582. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-572-582>

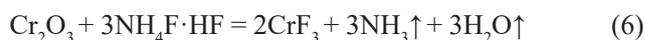
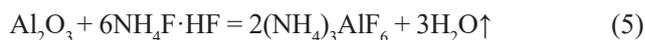
ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана является одним из основных неорганических продуктов химической промышленности и используется в качестве белого пигмента в лакокрасочных материалах. В производстве диоксида титана используются две классические технологии: сульфатная и хлоридная, которые в настоящее время исчерпали ресурс оптимизации. Для снижения себестоимости производства требуются новые подходы в переработке минерального титанового сырья [1]. Титаномагнетитовые концентраты (ТМК) относятся к упорным минералам, не поддаются переработке «классическими» серноокислотным и хлорным способами извлечения титана. В ходе выполненных работ изучено выделение титансодержащей фракции из ТМК, профторированного дифторидом аммония. В наших предыдущих работах запатентована фтороаммонийная технология производства диоксида титана [2, 3], однако существует возможность ее оптимизации с целью снижения себестоимости пигментного диоксида титана.

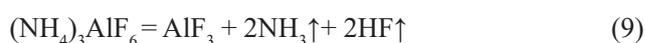
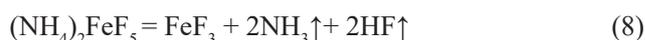
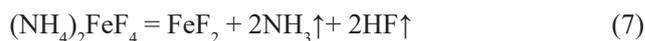
Фториды аммония (NH_4F — фторид и $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ — дифторид, коммерческая техническая смесь фторида и дифторида аммония в известных пропорциях) представляют собой твердые фторирующие агенты, выпускающиеся химической промышленностью и позволяющие производить разложение ильменита и ТМК методом твердофазного спекания с последующей термической отгонкой титановой фазы. ТМК — смесь ильменита и избыточного окисленного оксида железа (III) [4]. Ильменит (FeTiO_3) можно представить эмпирической смесью диоксида титана и оксида железа ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$), титановая составляющая ТМК и ильменита реагирует с фторидами аммония с образованием фторотитанатов аммония, которые в отличие от фторидов железа возгоняются и отделяются из профторированной смеси [5–8].



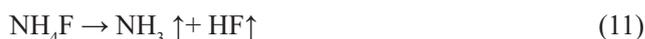
Другие примесные соединения, присутствующие в ТМК, также реагируют с дифторидом аммония с образованием фтороаммонийных комплексов.



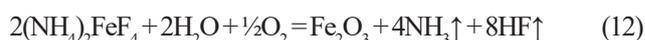
При нагревании фторометаллаты разлагаются до фторидов металлов, а избыточный фторид аммония выходит в газовую фазу.



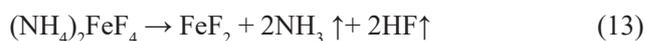
Избыточный дифторид аммония термически разлагается:



Железистая составляющая профторированной смеси при нагревании с доступом атмосферной влаги или паров воды, образующихся в результате реакции (3), подвергается окислительному пиро-гидролизу с образованием оксида железа(III):



При дальнейшем нагревании гексафторотитанат аммония (ГФТА) $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ сублимируется и в виде газовой фазы отгоняется из профторированной массы ильменита. Железистая составляющая в виде тетрафтороферрата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{FeF}_4$ разлагается до твердого дифторида железа с выделением газообразных фтороводорода и воды.



Общие принципы фторирования ТМК дифторидом аммония схожи по технологическим параметрам с фторированием ильменита.

Важным экономическим моментом данной технологии является возможность полной регенерации фторида-бифторида аммония, что и обеспечивает конкурентные преимущества представленной технологии. Регенерация фторида аммония происходит в результате последующей обработки десублимата фторида титана аммиачной водой,

которая при добавлении к раствору ГФТА приводит к выпадению осадков гидратированных оксо- и оксигидроксосоединения с эмпирическими формулами $TiOF_2 \cdot nH_2O$ и $TiO(OH)F \cdot nH_2O$. Известно, что из водных растворов выделяется моногидрат оксифторида $TiOF_2 \cdot H_2O$. Существующим в водных растворах комплексным ионам приписывают формулы: $TiOF^+$, $[Ti(OH)_2F]^+$, $TiOF_2$, $TiOF^{3-}$, $TiOF^{4-}$, TiF^{2+} [9–12]. Эти осадки далее при повышении pH переходят в форму гидроксид-оксид титана, которые отфильтровываются и после прокаливания представляют собой диоксид титана.

Железистая составляющая после фторирования ильменита фторидами аммония представляет собой тетрафтороферрат железа, который при нагревании переходит в форму дифторида железа и далее подвергается пирогидролизу с получением оксида железа(III), который так же является коммерческим продуктом. Замкнутая схема материальных потоков (рис. 1) фтороаммонийной переработки ильменита до диоксида титана и оксида железа(III) с возвратом всех вспомогательных реагентов позволяет организовать так называемый фтороаммонийный цикл ильменитового передела.

В данной работе исследованы технологические параметры реализации представленной эмпирической схемы на примере взаимодействия дифторида аммония с титаномагнетитовым концентратом.

Объектами исследования являются профторированный дифторидом аммония ТМК (представляющий собой смесь ГФТА и тетрафтороферрата аммония), титансодержащие продукты сублимации, несублимирующийся железосодержащий остаток.

Целью исследования является экспериментальное подтверждение выше представленных химических последовательностей взаимодействия ТМК с дифторидом аммония, изучение процесса сублимационного отделения титановой составляющей из профторированной смеси, определение режимов сублимации и форм нахождения железистых и титановых составляющих в продуктах изучаемого процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Таблица 1. Химический состав титаномагнетитового концентрата (Байкало-Амурская горнорудная корпорация, Россия)

Table 1. Chemical composition of titanomagnetite concentrate (Baikal-Amur Mining Corporation, Russia)

Вещество Substance	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅
Содержание, % Content, %	15.2	68.3	5.2	7.0	0.34	0.69

Дифторид аммония (бифторид аммония, аммоний фтористый кислый) (Галоген, Россия), использованный в экспериментах, соответствовал ГОСТ 9546-75¹.

Химический анализ проводился методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе Agilent 7500cx (Agilent Technologies, США) низкого разрешения в широком диапазоне концентраций; выходная мощность генератора — 1500 Вт, тип распылителя — MicroMist.

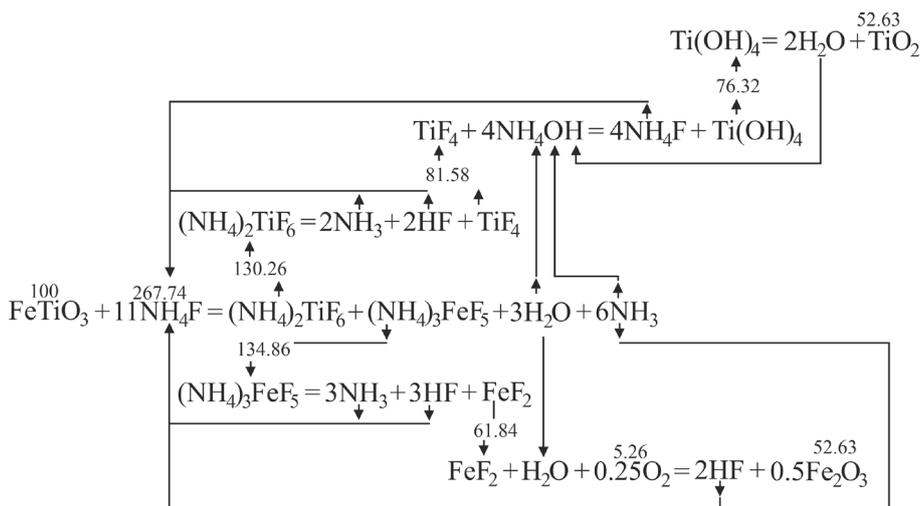


Рис. 1. Схема материальных потоков фтороаммонийного процесса.
Fig. 1. Material flow diagram of the ammonium fluoride process.

¹ ГОСТ 9546-75. Государственный стандарт Союза ССР. Реактивы. Аммоний фтористый кислый. Технические условия. М.: Издательство стандартов; 1981. [GOST 9546-75. State Standard of the USSR. Reagents. Ammonium fluoride (acid). Specifications. Moscow: Izdatelstvo standartov; 1981.]

Исследования фторирования ТМК гидродифторидом аммония проводились на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА² анализаторе — дериватографе марки SDT Q600 (*NF Instruments*, США) с программной обработкой данных Universal V4.2E (*TA Instruments*, США) по стандартной методике ASTM³. Масса образца — до 25 мг. Чувствительность весов — 0.1 мкг. Калориметрическая точность/воспроизводимость ±2% (по металлическим стандартам). Чувствительность ДТА — 0.001 °C. Термопары — Pt/Pt-Rh (тип R). Тигли: платиновые — 40 мкл; керамические (Al₂O₃) — 40 мкл. Контроль атмосферы образца (аргон, атмосферный воздух).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошковом дифрактометре XRD 7000S (*Shimadzu*, Япония), предназначенном для рентгенографического исследования поликристаллических веществ. Масса пробы от 10 мг. Чувствительность по фазовому составу 3–5%.

Процесс сублимации-десублимации моделировали в специально разработанной и смонтированной для данных исследований установке (*РТУ МИРЭА*, Россия) (рис. 2).

Исследуемую смесь фторированного ТМК переносили в корундовый контейнер-лодочку и помещали в трубчатую печь, нагревали до 600 °C и выдерживали в течение 5 ч. На выход печи герметично закрепляли десублиматор, который представлял собой охлаждаемый фторопластовый стакан (диаметр 100 мм, длина 300 мм), с внутренним охлаждаемым змеевиком из фторопластовой трубки (диаметр 7 мм). Охлаждаясь, смесь

сублимировавшихся фтороаммонийных соединений титана вновь десублимировалась с образованием ГФТА. В результате титановая составляющая ТМК отделялась от железистой и перегонялась в десублиматор.

Для изучения кинетики сублимации титанового продукта, представленного преимущественно (NH₄)₂TiF₆, использовалась установка (*РТУ МИРЭА*, Россия) с непрерывной регистрацией изменения массы навески. Навеску ГФТА в количестве 3 г в платиновом тигле помещали в предварительно нагретый до заданной температуры реактор. Диаметр тигля был 25 мм, поверхность сублимации составляла 4.9 см², первоначальная толщина насыпного слоя 0.7 см. По окончании эксперимента, остаток в тигле взвешивали и вычисляли степень сублимации. Среднее отклонение в серии из четырех экспериментов находилось в пределах 3%. Для расчета энергии активации процесса использовали методику, описанную в [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование фторирования ТМК дифторидом аммония

Исследование реакции взаимодействия дифторида аммония с ТМК и протекание химических реакций (1–10) проводили методом дифференциально-термического анализа (ДТА) в дериватографе с загрузкой 8 мг ТМК и 24 мг дифторида аммония (рис. 3).

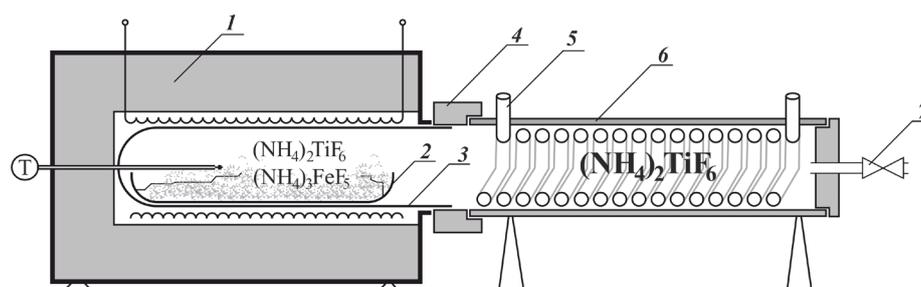


Рис. 2. Установка для отделения титановой фракции от железистой.

- (1) печь, (2) контейнер со смесью фторометаллатов (корунд или нержавеющая сталь), (3) корундовый стакан, (4) гипсовая муфта, (5) водяная рубашка охлаждения (фторопласт), (6) корпус десублиматора (фторопласт), (7) выходное отверстие.

- Fig. 2. Setup for separation of the titanium fraction from the ferrous fraction: (1) furnace, (2) boat with a mixture of fluorometallates (corundum or stainless steel), (3) corundum cup, (4) gypsum coupling, (5) water cooling jacket (fluoroplastic), (6) desublimator housing (fluoroplastic), and (7) outlet.

² ТГА/ДСК/ДТА — термогравиметрический анализ/дифференциальная сканирующая калориметрия/дифференциальный термический анализ. / TGA/DSC/DTA is the thermogravimetric analysis/differential scanning calorimetry/differential thermal analysis.

³ American Society for Testing and Materials. ASTM E 473-00 (2000). Standard definition of terms relating to thermal analysis. <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/7305/ea45d8e86eff4027b88383a80db3c3a8/ASTM-E473-00.pdf>. Дата обращения 10.10.2023. / Accessed October 10, 2023.

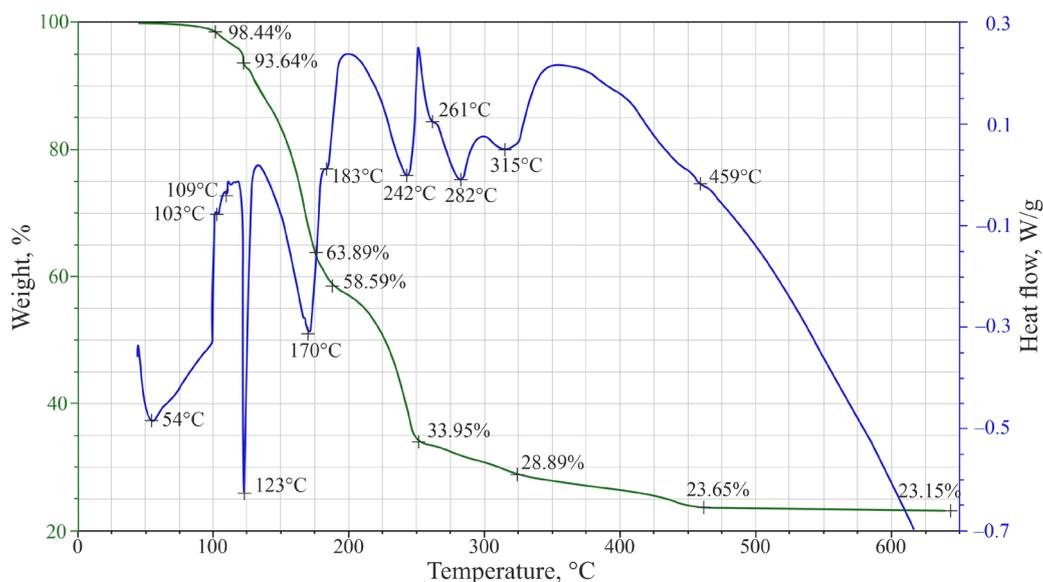


Рис. 3. ДТА реагирующей смеси ТМК и дифторида аммония.

Fig. 3. Differential thermal analysis of the reacting mixture of TMC and ammonium bifluoride.

При температурах 103–109 °С наблюдается испарение кристаллизационной влаги дифторида аммония. При 123 °С наблюдается плавление дифторида аммония, при 242 °С избыток дифторида аммония диспропорционирует на аммиак и фтороводород. Дальнейшие изменения массы реагирующей смеси связаны с последовательным образованием и разрушением фтороаммонийных комплексов титана и железа. Последние изменения на кривых ТГА и ДТА в интервале 400–450 °С связаны с возгонкой титановой составляющей. Наиболее значительно на теплоемкость системы оказывают процессы плавления и разложения гидродифторида аммония в интервале 120–200 °С, идущие с суммарным поглощением тепла около 1 Вт/г шихты (300 кВт/т концентрата).

На начальном этапе процесса происходит плавление гидродифторида аммония, что сопровождается уменьшением объема навески, но при этом начинается образование твердых фторометаллатов аммония и газообразных продуктов реакций, обеспечивающих «вспенивание» смеси с увеличением объема навески. Заполнение тигля на 80% обеспечивает приемлемую точность измерений веса и вычисления наблюдаемых тепловых эффектов, а также отсутствие погрешности, связанной с налипанием на крышке тигля или утечки части реакционной смеси.

Химический состав продуктов реакции $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ был подтвержден РФА (рис. 4) с полным совпадением продуктов с эталонами. Наличие непрореагировавшего остатка методом РФА

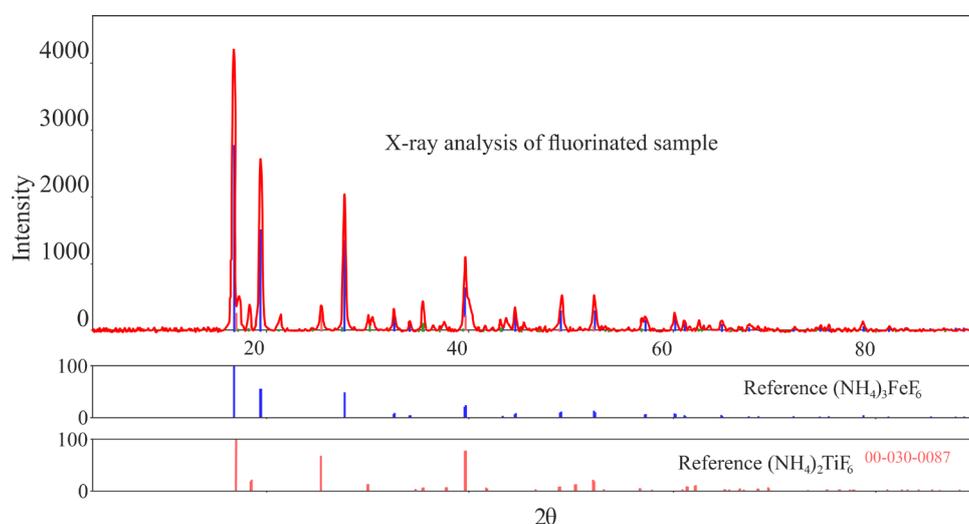


Рис. 4. РФА фторированного образца.

Fig. 4. X-ray powder diffraction analysis (XRD) of the fluorinated sample.

не обнаружено, что свидетельствует о практически полном протекании реакции и снижении концентрации исходного ильменита ниже уровня определения РФА, т.е. менее 2%.

Профторированная смесь была прокалена в атмосфере естественного (не осушенного) воздуха. Как и предполагалось, тетрафтороферрат аммония подвергся пирогидролитическому переходу в форму оксида железа(III), который при прокаливании переходит в форму магнетита. РФА (рис. 5) подтвердил преобладание в прокаленном остатке Fe_3O_4 , а также обнаружил примесь непрореагировавшего ильменита, что полностью подтверждает протекание химической реакции (4).

Исследование процесса отделения титансодержащей фракции ГФТА

Для технологической проработки процесса отделения титановой составляющей от профторированного фторидами аммония ильменита необходимо изучить скорость и полноту сублимации ГФТА. В процессе эксперимента велась регистрация массы остатка и по ней вычислялась степень сублимации (рис. 6).

Скорость сублимации ГФТА увеличивается с ростом температуры, а выше 650 °C скорость увеличивается значительно, достигая 3.87 и 4.21 г/(ч·см²) для 650 и 700 °C соответственно

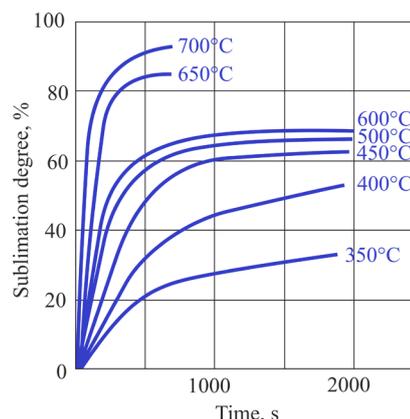


Рис. 6. Зависимость степени сублимации от температуры и времени нагрева.

Fig. 6. Dependence of the sublimation degree on temperature and heating time.

(табл. 2). При 700 °C степень сублимации ГФТА достигает 85% в течение 10 мин.

Математическая обработка экспериментальных данных кинетики сублимации ГФТА проводилась по уравнению Кранка–Гистлинга–Броунштейна.

Рассчитанная величина энергии активации $E = 52336$ Дж/моль.

$$1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = 0.183 \cdot \tau \cdot \exp\left(-\frac{52336}{RT}\right)$$

Таблица 2. Скорость сублимации ГФТА в интервале температур 350–700 °C

Table 2. Ammonium hexafluorotitanate sublimation rate in the temperature range of 350–700 °C

Температура, °C Temperature, °C	700	650	600	500	450	400	350
Скорость сублимации, г/(ч·см ²) Sublimation rate, g/(h·cm ²)	4.21	3.87	1.55	1.27	0.50	0.31	0.12

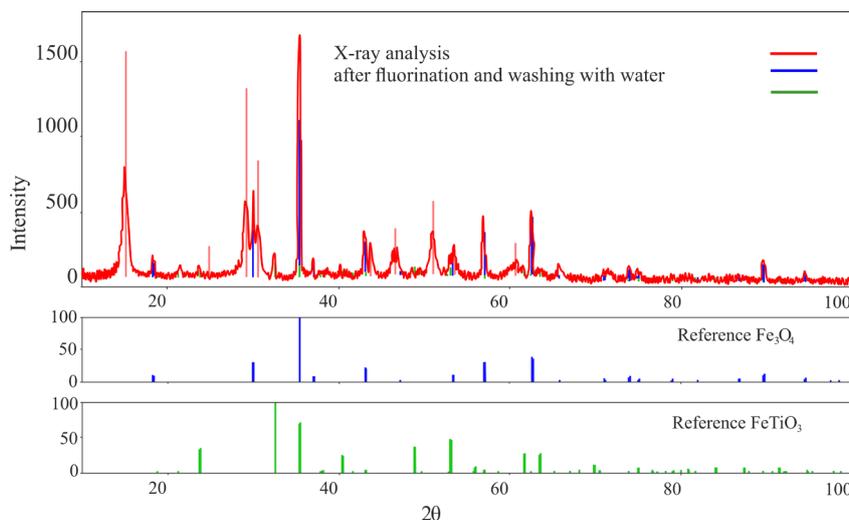
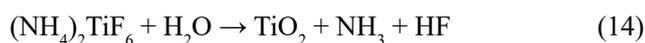


Рис. 5. РФА продуктов после фторирования и прокаливания остатка.
Fig. 5. XRD of the products after fluorination and calcination of the residue.

Энергия активации процесса составила 52336 Дж/моль, что указывает на кинетический (а не диффузионный) механизм протекания процесса. Интенсификации процесса можно добиться, увеличив температуру протекания процесса.

С понижением температуры сублимации ГФТА возрастает полнота процесса пирогидролита с образованием оксида титана и газообразных продуктов (NH_3 , HF), что увеличивает потери титана в виде TiO_2 в остатке после сублимации.



Степень пирогидролита ГФТА при 650 и 700 °C составила 17 и 15% соответственно. Глубина и скорость сублимации ГФТА нелинейно зависит от времени и характеризуется тремя температурными интервалами.

Для интервала температур 350–450 °C максимальный рост степени пирогидролита наблюдается в первые 5 мин после начала процесса. За этот промежуток времени убыль массы составила 20%. Дальнейшая убыль массы характеризуется линейным изменением массы навески, соответствующая процессу сублимации ГФТА.

В интервале температур 500–600 °C процесс сублимации сопутствует удалению кристаллизационной воды. В течение 25 мин происходит интенсивная убыль массы и достигается высокая степень сублимации, соответствующая 65 и 73% для 500 и 600 °C.

В интервале температур 650–700 °C сублимация ГФТА происходит интенсивнее по сравнению с низкотемпературными интервалами, максимальная степень сублимации (83%) достигается в течение первых 10 мин.

Согласно ранее предложенной химической реакции (1) в продуктах должны содержаться ГФТА и тетрафтороферрат аммония. Для подтверждения этой версии были проведены эксперименты с фторированием ильменита при различных условиях. В табл. 3 приведены режимы фторирования, в т.ч. реагент фторирования (фторид или дифторид аммония), температура фторирования, количество операций фторирования (проходов по печи), соотношение реагентов ильменита и фторида/дифторида аммония, скорость подачи реагентов. По результатам химического анализа непрореагировавшего остатка ильменита (по содержанию в остатке Ti, Fe и примеси оксида кремния) методом ИСП-МС были определены степени фторирования (табл. 3).

Исследование титансодержащего десублимата

Полученную ранее навеску профторированного ТМК, представляющего собой смесь $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, исследовали в аппарате сублимационно-десублимации (рис. 2). Для определения качества десублимированного титансодержащего продукта. Методом ИСП-МС был проведен химический анализ десублимата (табл. 4), который показал минимальные содержания примесных элементов в титансодержащем продукте, выделенном сублимационно-десублимацией из профторированного ильменита.

Таблица 3. Технологические параметры и степени фторирования компонентов ТМК

Table 3. Process parameters and degrees of fluorination of TMC components

№	Температура фторирования, °C Fluorination temperature, °C	Реагент Reagent	Время реагирования за одну операцию (общее время), мин Time of reaction per operation (total time), min	Количество операций (проходов по печи) Number of operations (number of passes through furnace)	Соотношение реагентов Reagent ratio	Подача смеси реагентов, г/час Feed flow rate of mixture of reagents, g/h	Степень фторирования, % Degree of fluorination, %		
							Ti	Fe	Fe
1	210	NH_4F	60 (240)	4	1:3	900	81	73	95
2	210	$\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$	60 (120)	2	1:3	900	94	92	99
3	210	$\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$	60 (120)	2	1:2.43	900	92	91	99

Таблица 4. Содержание целевых компонентов в десублимате

Table 4. Content of target components in the desublimite

Вещество Substance	Ti	Fe	V	Si	Al
Содержание, % Content, %	30.6	0.2	0.16	0.1	0.3

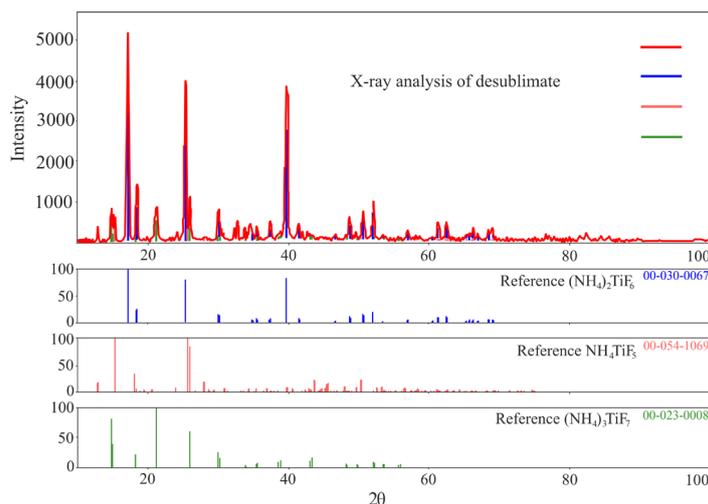


Рис. 7. РФА десублимированного титансодержащего продукта.
Fig. 7. XRD of the desublimated titanium-containing product.

РФА десублимированного титансодержащего продукта (рис. 7) показал, что он состоит из смеси $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ и NH_4TiF_5 . Химический анализ показал содержание титана в десублимате (при однократном акте сублимации-десублимации) на уровне 30.6%, при этом суммарное количество примесей (Fe, V, Si) составило 0.45%, в т.ч. только 0.2% Fe. Вторичная перегонка продукта позволяет снизить количество примесей в смеси фторотитанатов аммония до 0.1%.

Таким образом РФА доказал, что методом фторирования ТМК дифторидом аммония получен высокочистый титановый продукт, представленный смесью фторотитанатов аммония. Полученный полупродукт NH_4TiF_5 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ является ценным коммерческим продуктом для промышленного производства пигментного диоксида титана из титаномагнетитового концентрата и ильменита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование процесса фторирования ТМК дифторидом аммония с последующим разделением титановой и железистой фракций позволяет сделать следующие выводы:

1. Общие принципы фторирования дифторидом аммония ТМК схожи по технологическим параметрам с фторированием ильменита.
2. Химическим и РФА анализом доказано, что в результате фторирования ТМК дифторидом аммония образуются продукты реакции в виде соединений $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_2\text{FeF}_4$.
3. Остаток после фторирования ТМК представляет собой в основном Fe_2O_3 с содержанием железа 40.2% и примесями непрореагировавшего ТМК и ильменита, содержащим до 1.1% титана, что подтверждает практически полное фторирование ТМК.

4. Скорость сублимации ГФТА увеличивается с ростом температуры и выше 650 °С скорость увеличивается значительно, достигая 3.87 и 4.21 г/(ч·см²) для 650 и 700 °С соответственно. При 700 °С степень сублимации ГФТА достигает 85% в течение 10 мин.

5. Отделенная сублимацией титансодержащая фракция подвергается десублимации, при этом методом РФА установлено, что десублимат состоит из смеси $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ и NH_4TiF_5 . Химический анализ показал содержание титана в десублимате (при однократном акте сублимации-десублимации) на уровне 30.6% при этом суммарное количество примесей (Fe, V, Si) составило 0.45%, из них 0.2% Fe. Вторичная перегонка продукта позволяет снизить количество примесей в смеси фторотитанатов аммония до 0.1%.

6. Полученный высокочистый титановый продукт (смесь фторотитанатов аммония) является ценным коммерческим продуктом для промышленного производства пигментного диоксида титана из титаномагнетитового концентрата и ильменита.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения № 075-15-2021-689 от 01.09.2021 г.

Acknowledgments

This work was conducted using the equipment of the RTU MIREA Center for Collective Use and supported by the Ministry of Education and Science of Russia (Agreement No. 075-15-2021-689 dated September 01, 2021, unique identification number 2296.61321X0010).

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

The author declares no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьяченко А.Н., Дьяченко Е.Н., Крайденко Р.И. Диоксид титана: рынок, производство, новые технологии. *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2021;(7–8):41–50.
2. Фомина Н.Н., Исмагилов А.В., Фомин В.Г. Дисперсность пигментного диоксида титана. *Строительство и реконструкция*. 2020;88(2):136–142.
3. Павлуненко Л.Е., Губа Л.Н. Характеристика свойств титановых пигментов для лакокрасочных материалов. *Строительство и техногенная безопасность*. 2013;(46):56–62.
4. Раков Э.Г., Мельниченко Е.И. Свойства и реакции фторидов аммония. *Успехи химии*. 1984;53(9):1463–1492.
5. Дьяченко А.Н. *Способ получения диоксида титана из ильменита*: Пат. 2770576 РФ. Заявка № 2021121156; заявл. 17.07.2021; опублик. 18.04.2022.
6. Крайденко Р.И., Кантаев А.С., Лаштур А.Л. *Способ получения диоксида титана рутильной модификации*: Пат. 2643555 РФ. Заявка № 2017100238; заявл. 09.01.2017. опублик. 02.02.2018.
7. Дмитриев А.Н., Смороков А.А., Кантаев А.С., Никитин Д.С., Витькина Г.Ю. Фтороаммонийный способ переработки титановых шлаков. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2021;64(3):178–183. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-178-183>
8. Смороков А.А., Кантаев А.С., Брянкин Д.В., Миклашевич А.А. Разработка способа низкотемпературного обескремнивания лекоксенового концентрата Ярегского месторождения раствором гидродифторида аммония. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2022;65(2):127–133. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226502.6551>
9. Гордиенко П.С., Пашнина Е.В., Буланова С.Б., Достовалов Д.В., Курявый В.Г., Шабалин И.А., Карабцов А.А. Получение диоксида титана из системы аммония гексафторотитанат – диоксид кремния. *Хим. технология*. 2021;22(12):530–542. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2021-22-12-530-542>
10. Mel'nichenko E.I., Epov D.G., Krysenko G.F. Ammonium oxofluorotitanates. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2002;47(2):155–158.
11. Mel'nichenko E.I., Krysenko G.F., Epov D.G., Rakov E.G. Titanium oxyfluorides. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2001;46(12):1769–1774.
12. Laptash N.M., Maslennikova I.G. Fluoride processing of titanium-containing minerals. *Adv. Mater. Phys. Chem.* 2013;2(4):21–24. <http://doi.org/10.4236/ampc.2012.24B006>
13. Habashi F. *Kinetics of Metallurgical Processes*. Sainte Foy, Québec City: Métallurgie Extractive Québec, distributed by Laval University Bookstore; 1999. ISBN 2-980-3247-6-0. URL: https://works.bepress.com/fathi_habashi/5/. Дата обращения 10.10.2023.

REFERENCES

1. Dyachenko A.N., Dyachenko E.N., Kraidenko R.I. Titanium dioxide: market, production, new technologies. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye = Russ. Coating J.* 2021;(7–8):41–50 (in Russ.).
2. Fomina N.N., Ismagilov A.R., Fomin V.G. Titanium pigment dioxide dispersity. *Stroitel'stvo i rekonstruktsiya = Building and Reconstruction*. 2020;(2):136–142 (in Russ.).
3. Pavlunenko L.E., Guba L.N. Characterization of the properties of titanium pigments for paints and varnishes. *Stroitel'stvo i tekhnogennaya bezopasnost' = Construction and Industrial Safety*. 2013;(46):56–62 (in Russ.).
4. Rakov E.G., Mel'nichenko E.I. The Properties and Reactions of Ammonium Fluorides. *Russ. Chem. Rev.* 1984;53(9):851–869. <https://doi.org/10.1070/rc1984v053n09abeh003126>
[Original Russian Text: Rakov E.G., Mel'nichenko E.I. The Properties and Reactions of Ammonium Fluorides. *Uspekhi Khimii*. 1984;53(9):1463–1492 (in Russ.).]
5. Dyachenko A.N. *Method for Producing Titanium Dioxide from Ilmenite*: RF Pat. 2770576. Publ. 04.18.2022.
6. Kraidenko R.I., Kantaev A.S., Lashur A.L. *Method for Obtaining Titanium Dioxide of Rutile Modification*: RF Pat. 2643555. Publ. 02.02.2018.
7. Dmitriev A.N., Smorokov A.A., Kantaev A.S., Nikitin D.S., Vit'kina G.Yu. Fluoroammonium method of titanium slag processing. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021;64(3):178–183 (in Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-178-183>
8. Smorokov A.A., Kantaev A.S., Bryankin D.V., Miklashevich A.A. Development of a low-temperature desilicization method for the leucoxene concentrate of the Yarega deposit with a solution of ammonium hydrogen fluoride. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. = ChemChemTech*. 2022;65(2):127–133 (in Russ.). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226502.6551>
9. Gordienko, P.S., Pashnina, E.V., Bulanova, S.B., et al. Preparation of Titanium Dioxide from the Ammonium Hexafluorotitanate–Silicon Dioxide System. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022;56(5):819–829. <https://doi.org/10.1134/S0040579522050062>
[Original Russian Text: Gordienko P.S., Pashnina E.V., Bulanova S.B., Dostovalov D.V., Kuryavyi V.G., Shabalin I.A., Karabtsov A.A. Khimicheskaya tekhnologiya. Production of titanium dioxide from the ammonium hexafluorotitanate – silicon dioxide system. *Khimicheskaya Tekhnologiya*. 2021;22(12):530–542 (in Russ.).]
10. Mel'nichenko E.I., Epov D.G., Krysenko G.F. Ammonium oxofluorotitanates. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2002;47(2):155–158.
11. Mel'nichenko E.I., Krysenko G.F., Epov D.G., Rakov E.G. Titanium oxyfluorides. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2001;46(12):1769–1774.
12. Laptash N.M., Maslennikova I.G. Fluoride processing of titanium-containing minerals. *Adv. Mater. Phys. Chem.* 2013;2(4):21–24. <http://dx.doi.org/10.4236/ampc.2012.24B006>
13. Habashi F. *Kinetics of Metallurgical Processes*. Sainte Foy, Québec City: Métallurgie Extractive Québec, distributed by Laval University Bookstore; 1999. ISBN 2-980-3247-6-0. URL: https://works.bepress.com/fathi_habashi/5/. Accessed October 10, 2023.

Об авторе:

Дьяченко Александр Николаевич, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: dyachenko@mirea.ru. Scopus Author ID 7006148917, SPIN-код РИНЦ 7929-7127, <https://orcid.org/0000-0003-3490-4713>

About the author:

Alexander N. Dyachenko, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the K.A. Bol'shakov Department of Chemistry and Technology Rare Elements, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: dyachenko@mirea.ru. Scopus Author ID 7006148917, RSCI SPIN-code 7929-7127, <https://orcid.org/0000-0003-3490-4713>

*Поступила: 24.01.2023; получена после доработки: 27.03.2023; принята к опубликованию: 16.11.2023.
The article was submitted: January 24, 2023; approved after reviewing: March 27, 2023; accepted for publication: November 16, 2023.*

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-583-594>



УДК 546.6

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Координационные соединения нитратов индия, гадолиния и эрбия с низким содержанием мочевины

**Е.В. Савинкина^{1,✉}, И.А. Караваев¹, Е.К. Беттельс¹, Г.А. Бузанов²,
А.С. Кубасов²**

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, 119991 Россия

✉ Corresponding author, e-mail: savinkina@mirea.ru

Аннотация

Цели. В настоящее время синтезированы и структурно охарактеризованы соединения нитратов редкоземельных элементов с мочевиной в соотношении 1:4 и индия — в соотношении 1:6, однако практически не изучены подобные соединения с меньшим содержанием мочевины. Целью настоящей работы является продолжение поиска закономерностей образования и строения комплексов различных элементов с мочевиной.

Методы. Новые координационные соединения синтезированы и охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Результаты. Взаимодействие нитратов гадолиния и эрбия с карбамидом (мочевиной, Ur) в водном растворе в условиях недостатка лиганда приводит к образованию ранее неизвестных координационных соединений *цис*-[In(Ur)₄(NO₃)₂]NO₃, [Gd(H₂O)₂(Ur)₂(NO₃)₃] и [Er(H₂O)₂(Ur)(NO₃)₃]. Показано, что комплекс индия имеет ионное, а комплексы гадолиния и эрбия — молекулярное строение. Координационное число индия равно 6; комплексный катион имеет октаэдрическое строение с *цис*-расположением двух монодентатных нитратных групп. Вершины октаэдра заняты атомами кислорода четырех

монодентатных молекул карбамида. Координационное число гадолиния равно 10, координационный полиэдр можно представить как искаженную пентагональную пирамиду, в вершинах которой расположены две молекулы воды, а в плоскости — две мондентатные молекулы мочевины и три бидентатно-хелатирующие нитратные группы, ориентированные перпендикулярно плоскости бипирамиды. Координационное число эрбия равно 9, координационный полиэдр — искаженная трехшапочная тригональная призма.

Выводы. При переходе от гадолиния к эрбию наблюдается координация одной молекулы мочевины вместо двух, координационное число уменьшается от 10 до 9. В комплексе индия координационное число равно шести; в отличие от комплексов гадолиния и эрбия комплексный катион не содержит воды, а нитратные группы являются не бидентатными, а монодентатными.

Ключевые слова: нитрат индия, нитрат гадолиния, нитрат эрбия, карбамид, комплексы, кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Савинкина Е.В., Караваев И.А., Беттельс Е.К., Бузанов Г.А., Кубасов А.С. Координационные соединения нитратов индия, гадолиния и эрбия с низким содержанием мочевины. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(6):583–594. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-583-594>

RESEARCH ARTICLE

Coordination compounds of indium, gadolinium, and erbium nitrates with low urea content

Elena V. Savinkina^{1,✉}, Igor A. Karavaev¹, Elizaveta K. Bettels¹, Grigorii A. Buzanov², Aleksei S. Kubasov²

¹MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

²Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

✉Corresponding author, e-mail: savinkina@mirea.ru

Abstract

Objectives. To date, compounds of rare earth nitrates with urea in a ratio of 1:4 and indium in a ratio of 1:6 have been synthesized and structurally characterized. However, there is a lack of research into similar compounds having a lower urea content. The purpose of this work was to continue the search for regularities of structure formation for complexes of various elements with urea.

Methods. Novel coordination compounds were synthesized and characterized by powder and single-crystal X-ray diffraction analysis, as well as infrared spectroscopy.

Results. The interaction of indium, gadolinium and erbium nitrates with urea (Ur) in an aqueous solution under conditions of ligand deficiency produces the previously unknown coordination compounds $\text{cis-[In(Ur)}_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$, $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$, and $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})(\text{NO}_3)_3]$. The indium complex is shown to have an ionic structure, whereas the gadolinium and erbium

complexes have a molecular structure. In the indium complex, the coordination number is 6; the cation has an octahedral structure; it involves two cis-arranged monodentate nitrate groups and four monodentate urea molecules. The coordination number of gadolinium is 10; here, the coordination polyhedron is a distorted pentagonal bipyramid at the vertices of which there are two water molecules, while in the internal polygonal base there are two monodentate urea molecules and three bidentate chelating nitrate groups oriented perpendicular to the polygonal base of the bipyramid. The coordination number of erbium is 9; the coordination polyhedron is a distorted tricapped trigonal prism.

Conclusions. In contrast with the gadolinium complex, one urea molecule is coordinated in the erbium complex instead of two, decreasing the coordination number from 10 to 9. In the indium complex cation, the coordination number is 6; unlike the gadolinium and erbium complexes, the cation does not contain water, and the nitrate groups are monodentate.

Keywords: indium nitrate, gadolinium nitrate, erbium nitrate, urea, complexes, crystal structure, X-ray diffraction analysis

For citation: Savinkina E.V., Karavaev I.A., Bettels E.K., Buzanov G.A., Kubasov A.S. Coordination compounds of indium, gadolinium, and erbium nitrates with low urea content. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(6):583–594. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-583-594>

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы нитратов различных элементов с мочевиной привлекают внимание в связи с развитием метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), частным случаем которого является метод горения растворов (solution combustion synthesis, SCS), который с успехом применяется для получения широкого круга функциональных материалов, их компонентов или предшественников: оксидов, сульфидов, нитридов, силикатов металлов [1–6] в наноразмерном состоянии.

В данном методе нитраты служат окислителями, а мочевина (карбамид, Ur, CH₄N₂O) — топливом. В условиях проведения синтеза из раствора в качестве промежуточных соединений должны образовываться комплексные соединения соответствующих катионов металлов с мочевиной, причем разного состава в зависимости

от соотношения нитрат/мочевина. При исследовании тройных систем нитрат редкоземельного элемента (РЗЭ)–мочевина–вода было обнаружено, что в большинстве случаев в каждой системе кристаллизуется несколько соединений с отношением нитрат РЗЭ/мочевина от 1:1 до 1:7 [7]. В частности, для систем с участием соединений гадолиния и эрбия при 30 °С говорится об образовании соединений состава Gd(NO₃)₃·4Ur, Gd(NO₃)₂·2Ur [8], Er(NO₃)₃·4Ur, Er(NO₃)₃·3Ur·2H₂O [9]. Соединения с соотношением нитрат РЗЭ/мочевина 1:4 для этих элементов, как и для всего ряда РЗЭ, были выделены и структурно охарактеризованы [10–12], однако, как оказалось, в их состав входит вода; координационная формула — [Ln(H₂O)₂(Ur)₄(NO₃)₂]NO₃ (Ln = Gd, Er). Для индия описан комплекс состава 1:6 [In(Ur)₆](NO₃)₃, который был использован в качестве прекурсора для получения методом СВС оксида галлия–индия–цинка [13]. Показано, что при использовании

комплексов с высоким содержанием мочевины в условиях SCS может не происходить полного окисления всей мочевины за счет восстановления нитрат-ионов [14]. В связи с этим возник вопрос о возможности образования комплексов, содержащих меньшее количество мочевины. Целью настоящей работы является продолжение поиска закономерностей образования и строения комплексов металлов с мочевиной, а именно, выделение и структурное исследование комплексов нитратов индия, гадолиния и эрбия с низким содержанием мочевины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, полученные растворением соответствующих карбонатов (х.ч., РЕАХИМ, Россия) в концентрированной азотной кислоте (ос.ч.) с последующим концентрированием раствора до образования кристаллов, и мочевины (ос.ч., РЕАХИМ).

Синтез соединений $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ (I), $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})(\text{NO}_3)_3]$ (II) и $[\text{In}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (III) осуществляли путем взаимодействия соответствующих нитратов с мочевиной в соотношениях от 1:1 до 1:3 в ацетонитриле при 30–40 °С. Через 6 дней выделялись кристаллы, которые отделяли от маточного раствора и высушивали. Выход составил 65–70%.

Содержание С, Н, N в полученных соединениях определяли на приборе CHNS Flash EA 1112 (*Thermo Finnigan*, Италия) в Центре коллективного пользования (ЦКП) РТУ МИРЭА. Содержание индия в соединении III определяли с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой — ICP-MS (iCAP 6300 Duo, *Thermo Fisher Scientific*, США) в ЦКП «ИРЕА–Курчатовский институт», а гадолиния и эрбия — методом комплексонометрического титрования.

Фазовую чистоту соединений I–III подтверждали методом рентгенофазового анализа. Регистрацию порошковых дифрактограмм производили с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance (*Bruker*, Германия) (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE, геометрия на отражение; диапазон углов $2\theta = 5\text{--}50^\circ$, шаг 0.01125° , время накопления сигнала 0.25 с) в Центре коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ЦКП ФМИ ИОНХ РАН). Поскольку полученные комплексы чувствительны к компонентам воздуха, то регистрацию дифрактограмм проводили с использованием фторопластовых кювет с прижимными кольцами для фиксации защитной полиимидной пленки Capton (*Safetystep*, Россия) (толщина 7.6 мкм) для рентгеновских исследований. Пробоподготовку образцов проводили

Таблица 1. Результаты элементного анализа комплексов I, II и III
Table 1. Elemental analysis of complexes I, II, and III

Комплекс Complex	Элементный состав, % Elemental content, %			
	C	H	N	Gd
I				
Найдено Found	5.00	2.35	19.80	31.66
Вычислено Calculated	4.81	2.20	19.62	31.48
II				
Найдено Found	2.93	2.01	15.73	37.43
Вычислено Calculated	2.67	1.79	15.59	37.22
III				
Найдено Found	8.65	3.16	26.14	21.33
Вычислено Calculated	8.87	2.96	25.87	21.23

в герметичном перчаточном боксе СПЕКС ГБ22М (Спектроскопические системы, Россия) с остаточным содержанием паров воды не более 10 млн. д.

Инфракрасные (ИК) спектроскопические исследования проводили на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 2201 (Инфраспек, Россия) в области 4000–500 см⁻¹. Образцы для съемки готовили в виде таблеток с бромидом калия. Температура съемки составляла 25 °С. Ошибка измерения частот максимумов поглощения составляла не более 3–4 см⁻¹.

Рентгенодифракционный эксперимент для монокристаллов комплексов **I**, **II** и **III** был выполнен в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН на дифрактометре Bruker SMART APEX II (Bruker, Германия) (с использованием графитового монохроматора, излучение MoK_α). Параметры элементарных ячеек были уточнены по всем массивам данных. В экспериментальные интенсивности были введены поправки на поглощение спомощью программы SADABS [Sheldrick G.M., SADABS, Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008]. Структура расшифрована прямым методом (SHELXS97) и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2018/3) по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы Н молекулы воды локализованы из разностного синтеза Фурье и уточнены без каких-либо ограничений. Атомы Н NH₂-групп введены в геометрически вычисленных позициях с тепловыми параметрами U_H = 1.2U_{экр.}(N), где U_{экр.}(N) — эквивалентные изотропные тепловые параметры атомов азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексных соединений нитратов индия, гадолиния и эрбия с мочевиной осуществляли при мольном соотношении металл/лиганд от 1:1 до 1:3. Выбор соотношений реагентов был сделан на основе данных диаграмм растворимости систем M(NO₃)₃-Ur-H₂O [7–9]. Из насыщенных водных растворов были выделены соединения с соотношением металл/лиганд, равным 1:4 для индия, 1:2 для гадолиния и 1:1 для эрбия. При этом в состав комплексных соединений гадолиния и эрбия входит вода; координационные формулы: [Gd(H₂O)₂(Ur)₂(NO₃)₃] (**I**) и [Er(H₂O)₂(Ur)(NO₃)₃] (**II**). Комплекс индия безводный: [In(Ur)₄(NO₃)₂]NO₃ (**III**).

Исследование методом ИК-спектроскопии подтвердило наличие координированных молекул воды в комплексах гадолиния и эрбия: наблюдаются широкие полосы в интервале 3500–3200 см⁻¹. Уширение данных полос поглощения объясняется образованием развитой системы водородных связей.

Показано, что в комплексах **I–III** координация молекулы карбамида осуществляется через донорный атом кислорода карбонильной группы, о чем свидетельствует смещение полосы валентных колебаний связи амид **I** (ν(CO) 1641–1654 см⁻¹) в сторону больших значений длин волн по сравнению со свободной мочевиной (1675 см⁻¹). Подтверждением координации нитрат-ионов как бидентатно-циклических лигандов в комплексах **I** и **II** являются полосы поглощения при 1490 (ν(N–O)), 1353 (ν_{ас}(NO₂)), 1041 (ν_с(NO₂)) и 805 (π(NO₃)) см⁻¹ [15]. Комплекс **III** содержит как монодентатно координированные, так и некоординированные нитрат-ионы, поэтому наблюдается расщепление полос поглощения нитратных групп: 1498 и 1453 (ν(N–O)), 1389 и 1287 (ν_{ас}(NO₂)), 1151 и 1033 (ν_с(NO₂)), 824 и 800 (π(NO₃)) см⁻¹.

Рентгенофазовый анализ подтвердил образование новых соединений в системах M(NO₃)₃-Ur-H₂O, где M = Er, Gd, In (рис. 1). На представленных дифрактограммах отсутствуют рефлексы исходных соединений. Кроме того, метод рентгенофазового анализа подтвердил, что полученные соединения не изоструктурны друг другу.

Кристаллическая и молекулярная структура полученных соединений определена методом рентгеноструктурного анализа. Кристаллографические характеристики комплексов представлены в табл. 2.

Значения длин связей и валентных углов для представленных комплексов сведены в табл. 3.

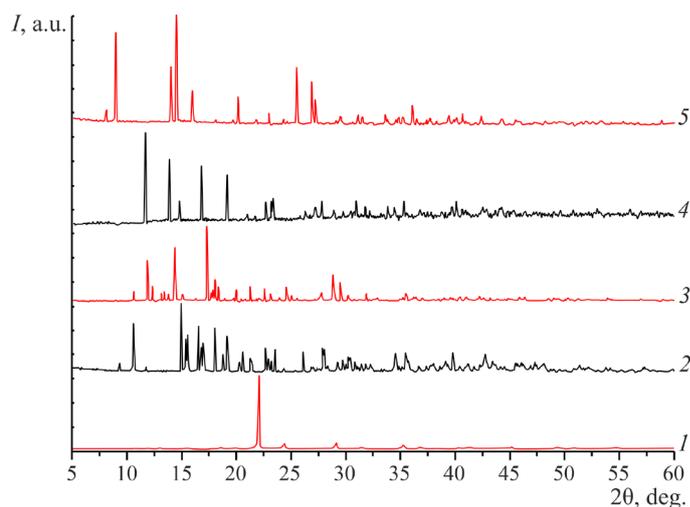


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы: (1) Ur; (2) Er(NO₃)₃·4H₂O; (3) [Er(H₂O)₂(Ur)(NO₃)₃]; (4) [Gd(H₂O)₂(Ur)₂(NO₃)₃]; (5) [In(Ur)₄(NO₃)₂]NO₃.

Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of (1) Ur, (2) Er(NO₃)₃·4H₂O, (3) [Er(H₂O)₂(Ur)(NO₃)₃], (4) [Gd(H₂O)₂(Ur)₂(NO₃)₃], and (5) [In(Ur)₄(NO₃)₂]NO₃.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, детали рентгенодифракционного эксперимента и уточнения структур I–III
Table 2. Crystallographic characteristics, details of the X-ray diffraction experiment, and refinement of structures I–III

Характеристики Parameters	I	II	III
Эмпирическая формула Empirical formula	C ₂ H ₁₂ GdN ₇ O ₁₃	CH ₈ ErN ₅ O ₁₂	C ₄ H ₁₆ InN ₁₁ O ₁₃
<i>M</i>	499.44	449.38	541.10
Сингония Crystal system	моноклинная monoclinic	моноклинная monoclinic	моноклинная monoclinic
Пространственная группа Space group	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>C2/c</i>
Параметры элементарной ячейки: Unit cell parameters:			
<i>a</i> , Å	10.685(6)	7.756(4)	11.232(2)
<i>b</i> , Å	8.756(4)	10.265(5)	21.869(4)
<i>c</i> , Å	15.367(8)	14.449(7)	7.341(2)
β, °	97.34(3)	98.33(3)	99.44(3)
<i>V</i> , Å ³	1425.8(13)	1138.2(9)	1778.7(7)
<i>Z</i>	4	4	4
Температура <i>T</i> , К Temperature <i>T</i> , K	150	150	100
Плотность ρ, г/см ³ Density ρ, g/cm ³	2.327	2.622	2.021
Число независимых отражений Number of independent reflections	2073	3304	1864
Goodness of fit	1.131	1.087	1.235
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	0.0544/0.0553	0.0492/0.0517	0.1012/0.0995

Примечание: *a*, *b*, *c* — длины ребер элементарной ячейки, β — угол между ребрами элементарной ячейки, *V* — объем элементарной ячейки, *Z* — число формульных единиц на элементарную ячейку, *R* — фактор достоверности.

Note: *a*, *b*, *c* are the lengths of the edges of the unit cell; β is the angle between the edges of the unit cell; *V* is the volume of the unit cell; *Z* is the number of formula units per unit cell; and *R* is the reliability factor.

Комплекс гадолиния [Gd(H₂O)₂(Ur)₂(NO₃)₃] (I) изоструктурен ранее описанному соединению празеодима [Pr(H₂O)₂(Ur)₂(NO₃)₃] [12]. Он имеет молекулярное строение; с центральным ионом связаны две молекулы воды, две молекулы мочевины и три нитрат-иона. Молекулы воды и молекулы карбамида в данном соединении играют роль монодентатных лигандов и координируются к центральному атому через донорные атомы кислорода. Нитратные группы играют роль бидентатно-хелатирующих лигандов. Таким образом, координационное число центрального иона равно 10. Если представить все нитрат-ионы в виде «точек», то координационный полиэдр можно описать как искаженную пентагональную бипирамиду с молекулами воды в аксиальном положении (рис. 2). Атом гадолиния лежит в плоскости, образованной атомами азота нитратных лигандов. Плоские нитратные группы ориентированы перпендикулярно основанию пентагональной

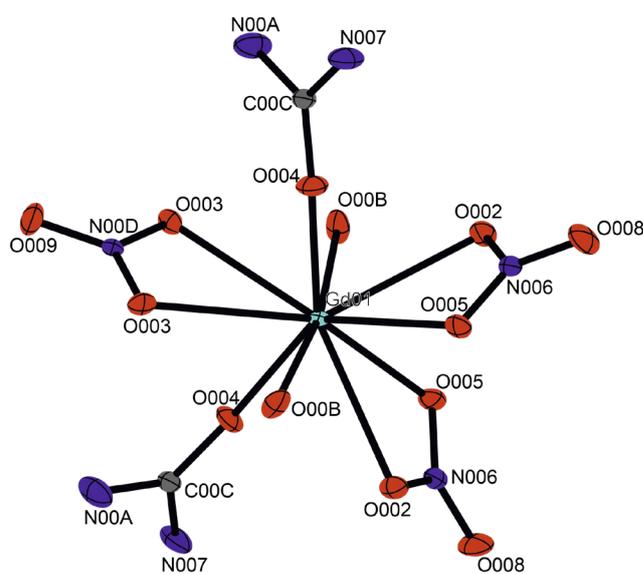


Рис. 2. Строение [Gd(H₂O)₂(Ur)₂(NO₃)₃] (I).
Fig. 2. Structure of [Gd(H₂O)₂(Ur)₂(NO₃)₃] (I).

Таблица 3. Значения длин связей и валентных углов для комплексов I–III
Table 3. Bond lengths and bond angles in complexes I–III

Длины связей, Å Bond length, Å	Валентные углы, ° Bond angle, °	Торсионные углы, ° Torsion angle, °
I		
Gd01 O002 2.6482(19)	O002 Gd01 O002 93.38(9)	Gd01 O002 N006 O005 7.5(2)
Gd01 O003 2.665(2)	O002 Gd01 O003 144.46(6)	Gd01 O002 N006 O008 –171.9(2)
Gd01 O004 2.283(2)	O002 Gd01 O003 116.17(6)	Gd01 O003 N00D O003 –0.002(0)
Gd01 O005 2.513(2)	O003 Gd01 O003 47.72(8)	Gd01 O003 N00D O009 180.000(0)
Gd01 O00B 2.411(2)	O004 Gd01 O002 71.21(7)	Gd01 O004 C00C N007 –151.7(3)
	O004 Gd01 O002 138.39(6)	Gd01 O004 C00C N00A 29.7(5)
	O004 Gd01 O003 73.50(6)	Gd01 O005 N006 O002 –8.0(2)
	O004 Gd01 O003 73.55(6)	Gd01 O005 N006 O008 171.4(2)
	O004 Gd01 O004 143.86(10)	
	O004 Gd01 O005 74.34(7)	
	O004 Gd01 O005 137.95(6)	
	O004 Gd01 O00B 87.42(8)	
	O004 Gd01 O00B 90.07(8)	
	O005 Gd01 O002 49.32(6)	
	O005 Gd01 O002 66.85(7)	
	O005 Gd01 O003 123.17(6)	
	O005 Gd01 O003 147.80(6)	
	O005 Gd01 O005 80.76(9)	
	O00B Gd01 O002 119.66(7)	
	O00B Gd01 O002 66.55(7)	
	O00B Gd01 O003 62.10(6)	
	O00B Gd01 O003 109.81(6)	
	O00B Gd01 O005 115.77(6)	
	O00B Gd01 O005 70.90(7)	
	O00B Gd01 O00B 171.91(9)	
II		
Er01 O003 2.462(3)	O003 Er01 O00A 143.26(8)	Er01 O003 N008 O004 179.1(3)
Er01 O005 2.341(3)	O003 Er01 O00G 106.50(9)	Er01 O003 N008 O007 –1.5(3)
Er01 O006 2.400(3)	O005 Er01 O003 72.67(9)	Er01 O007 N008 O003 1.5(3)
Er01 O007 2.422(3)	O005 Er01 O006 78.83(10)	Er01 O007 N008 O004 –179.1(3)
Er01 O00A 2.478(3)	O005 Er01 O007 125.19(8)	Er01 O00B N00E O009 –169.0(3)
Er01 O00B 2.393(3)	O005 Er01 O00A 79.57(9)	Er01 O00B N00E O00G 10.6(3)
Er01 O00D 2.198(2)	O005 Er01 O00B 76.14(9)	Er01 O00D C00I N00F 8.0(7)
Er01 O00G 2.585(3)	O005 Er01 O00G 121.81(9)	Er01 O00D C00I N00J –172.3(3)

Таблица 3. Продолжение
 Table 3. Continued

Длины связей, Å Bond length, Å	Валентные углы, ° Bond angle, °	Торсионные углы, ° Torsion angle, °
II		
Er01 O00H 2.293(2)	O006 Er01 O003 139.70(9)	
	O006 Er01 O007 143.24(9)	
	O006 Er01 O00A 52.20(9)	
	O006 Er01 O00G 65.83(9)	
	O007 Er01 O003 52.54(8)	
	O007 Er01 O003 52.54(8)	
	O007 Er01 O00G 77.46(9)	
	O00A Er01 O00G 108.46(8)	
	O00B Er01 O003 72.21(9)	
	O00B Er01 O006 73.73(10)	
	O00B Er01 O007 85.00(10)	
	O00B Er01 O00A 123.89(9)	
	O00B Er01 O00G 50.98(8)	
	O00D Er01 O003 78.22(10)	
	O00D Er01 O005 82.40(10)	
	O00D Er01 O006 125.78(9)	
	O00D Er01 O007 87.76(9)	
	O00D Er01 O00A 74.61(9)	
	O00D Er01 O00B 147.44(9)	
	O00D Er01 O00G 155.77(8)	
	O00D Er01 O00H 85.80(10)	
	O00H Er01 O003 128.16(9)	
	O00H Er01 O005 153.13(9)	
	O00H Er01 O006 88.81(10)	
	O00H Er01 O007 78.13(9)	
	O00H Er01 O00A 74.03(9)	
	O00H Er01 O00B 123.33(8)	
	O00H Er01 O00G 72.54(9)	
III		
In1 O1 2.169(9)	O1 In1 O1 103.6(5)	In1 O1 N1 O2 18.0(14)
In1 O1 2.169(9)	O4 In1 O1 170.9(3)	In1 O1 N1 O3 -164.9(11)
In1 O4 2.127(8)	O4 In1 O1 85.5(3)	In1 O4 C1 N2 -2.4(18)
In1 O4 2.127(8)	O4 In1 O1 85.5(3)	In1 O4 C1 N3 -179.5(8)
In1 O5 2.114(8)	O4 In1 O1 170.9(3)	In1 O5 C2 N4 170.4(9)

Таблица 3. Окончание
Table 3. Continued

Длины связей, Å Bond length, Å	Валентные углы, ° Bond angle, °	Торсионные углы, ° Torsion angle, °
III		
In1 O5 2.114(8)	O4 In1 O4 85.5(5)	In1 O5 C2 N5 –8(2)
	O5 In1 O1 92.4(3)	
	O5 In1 O1 92.4(3)	
	O5 In1 O1 93.2(3)	
	O5 In1 O1 93.2(3)	
	O5 In1 O4 87.3(3)	
	O5 In1 O4 86.1(3)	
	O5 In1 O4 87.3(3)	
	O5 In1 O4 86.1(3)	
	O5 In1 O5 171.0(5)	

бипирамиды. Почти плоские молекулы мочевины повернуты относительно основания пентагональной бипирамиды на угол 44.60°. Угол между их плоскостями составляет 86.06°.

Связи металл–кислород в **I** несколько короче, чем в аналогичном соединении празеодима, что связано с уменьшением радиуса центрального атома.

В комплексе эрбия $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})(\text{NO}_3)_3]$ (**II**) соотношение эрбий/мочевина равно 1:1. Это первый пример структурно охарактеризованного комплексного соединения нитрата РЗЭ с мочевиной такого состава. Он, как и комплекс **I**, имеет молекулярное строение. С центральным ионом связаны две молекулы воды, одна молекула мочевины и три бидентатно-хелатирующих нитрат-иона. Координационное число центрального иона равно 9. Координационный полиэдр может быть описан как трехшапочная тригональная призма (рис. 3). Плоские нитратные лиганды расположены в трех взаимно перпендикулярных плоскостях (углы между ними 72.33°, 85.82° и 89.36°). Почти плоская молекула мочевины находится под углами 40.89°, 67.48° и 79.43° относительно этих плоскостей.

При переходе от гадолиния к эрбию происходит заметное уменьшение радиуса центрального атома, что приводит к уменьшению длин связей металл–кислород в комплексе **II** по сравнению с комплексом **I**, а также к уменьшению числа координированных молекул мочевины от 2 до 1. В комплексах **I** и **II** отсутствуют внутримолекулярные водородные связи, однако имеются

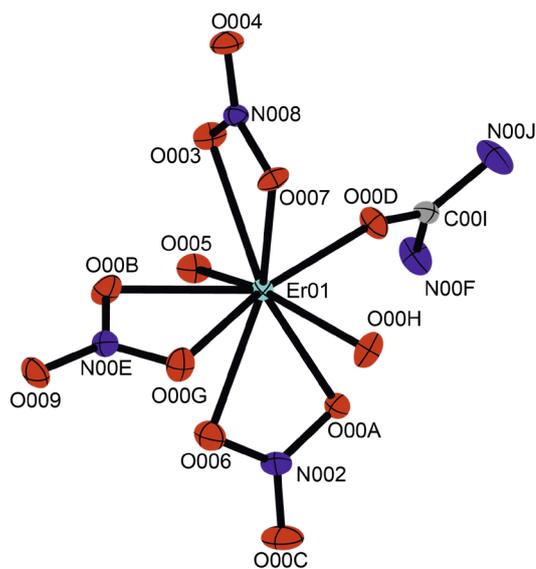


Рис. 3. Строение $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})(\text{NO}_3)_3]$ (**II**).
Fig. 3. Structure of $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})(\text{NO}_3)_3]$ (**II**).

многочисленные межмолекулярные водородные связи между координированными молекулами мочевины, нитрат-ионами и молекулами воды соседних молекулярных комплексов.

В комплексе индия *цис*- $[\text{In}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (**III**) соотношение индий/мочевина равно 1:4. Комплекс имеет ионное строение. С центральным ионом связаны четыре молекулы мочевины и два монодентатных нитрат-иона, занимающих *цис*-положения. Один нитрат-ион находится во внешней сфере. Координационное число центрального иона равно 6. Координационный

полиэдр — искаженный октаэдр (рис. 4). Структура стабилизирована водородными связями. Каждая молекула мочевины образует водородные связи типа N—H...O с соседней молекулой мочевины и с внутрисферным или внешнесферным нитрат-ионом.

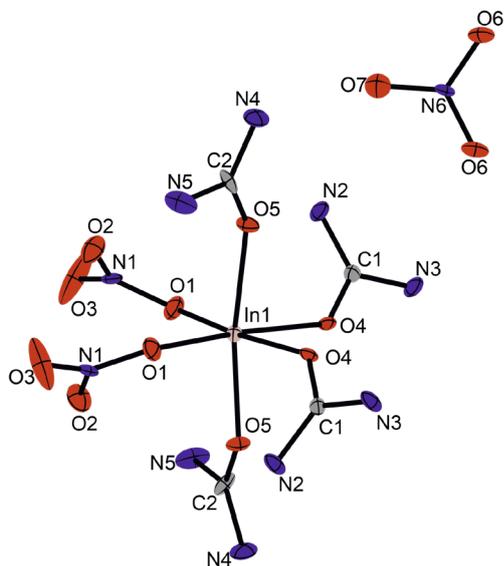


Рис. 4. Строение $[\text{In}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (III).
 Fig. 4. Structure of $[\text{In}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (III).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ строения комплексов нитратов гадолиния и эрбия с мочевиной показал, что они являются молекулярными и содержат во внутренней сфере монодентатные молекулы воды и мочевины и бидентатные хелатирующие нитратные группы. Уменьшение радиуса центрального атома приводит к уменьшению числа лигандов во внутренней сфере комплекса эрбия по сравнению с комплексом гадолиния. Оба комплекса содержат две молекулы воды и три нитратные группы, но в комплексе гадолиния находятся две координированные молекулы мочевины, а в комплексе эрбия — одна. Это приводит к уменьшению координационного числа от 10 до 9 и существенному изменению координационного полиэдра. Таким образом, комплексные соединения гадолиния и эрбия с низким содержанием мочевины различаются по составу и строению в отличие от изоструктурных соединений, содержащих четыре молекулы мочевины $[\text{Ln}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (Ln = Gd, Er). Это может

быть связано с тем, что при уменьшении числа координированных молекул мочевины она утрачивает свою структурообразующую роль. При этом большее значение приобретают стерические факторы, определяемые в первую очередь размерами центрального иона РЗЭ.

Комплекс III отличается от $[\text{In}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_3$ меньшим количеством координированных молекул мочевины. Типичное для индия координационное число 6 достигается дополнительной координацией не молекул воды, как это обычно наблюдается в комплексах мочевины, а нитрат-ионов. При этом образуется *цис*-изомер, а нитрат-ионы координируются как монодентатные лиганды, что также встречается довольно редко.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА, ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и ЦКП «ИРЕА-Курчатовский институт» при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Acknowledgments

The study was performed using the equipment of the Center for Shared Use at the MIREA – Russian Technological University, the Research Equipment Sharing Center of Physical Methods for Studying Substances and Materials at the Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, and the Center for Shared Use at the Kurchatov Institute National Research Center—IREA with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

Вклад авторов

Е.К. Беттельс – проведение синтезов;
И.А. Караваяев – проведение ИК-спектроскопического исследования;
Г.А. Бузанов – проведение рентгенофазового анализа;
А.С. Кубасов – проведение рентгеноструктурного анализа;
Е.В. Савинкина – общее руководство, обзор литературы, анализ результатов, написание текста статьи.

Authors' contributions

E.K. Bettels – synthesis;
I.A. Karavaev – IR spectroscopy;
G.A. Buzanov – X-ray powder diffraction;
A.S. Kubasov – X-ray single-crystal diffraction;
E.V. Savinkina – overall supervision, literature review, analysis of results, and writing the text of the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. *Chem. Rev.* 2016,116(23):14493–14586. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
2. Stojanovic B.D., Dzunuzovic A.S., Ilic N.I. Review of methods for the preparation of magnetic metal oxides. In: *Magnetic Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides*. 2018. P. 333–360. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811180-2.00017-7>
3. Zhuravlev V.D., Bamburov V.G., Beketov A.R., Perelyaeva L.A., Baklanova I.V., Sivtsova O.V., Vasil'ev V.G., Vladimirova E.V., Shevchenko V.G., Grigorov I.G. Solution combustion synthesis of α -Al₂O₃ using urea. *Ceram. Int.* 2013;39(2):1379–1384. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.078>
4. Abu-Zied B.M. Controlled synthesis of praseodymium oxide nanoparticles obtained by combustion route: Effect of calcination temperature and fuel to oxidizer ratio. *Appl. Surf. Sci.* 2019;471:246–255. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.007>
5. Get'man E.I., Oleksii Yu.A., Radio S.V., Ardanova L.I. Determining the phase stability of luminescent materials based on the solid solutions of oxyorthosilicates (Lu_{1-x}Ln_x)(SiO₄0.5O_{0.5}), where Ln = La–Yb. *Fine Chem. Technol.* 2020;15(5):54–62. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-5-54-62>
6. Lupin M.S., Peters G.E. Thermal decomposition of aluminum, iron and manganese complexes of urea. *Thermochim. Acta.* 1984;73(1–2):79–87. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(84\)85178-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(84)85178-3)
7. Siekierski S., Salomon M., Mioduski T. (Eds.). *Solubilities Data Series. V. 13. Scandium, Yttrium, Lanthanum and Lanthanide Nitrates*. London: Pergamon; 1983. 514 p.
8. Худайбергенова Н., Сулайманкулов К. Системы нитрат гадолиния–карбамид–вода и нитрат иттербия–карбамид–вода при 30°C. *Журн. неорган. химии.* 1980;25(8):2254–2260.
9. Aitimbetov K., Sulaimankulov K.S., Batyuk A.G., Ismailov V. Systems erbium chloride–urea–water and erbium nitrate–urea–water at 30°C. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1975;20(9):1391–1395.
10. Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S., Buzanov G.A., Davydova M.N. A series of urea complexes with rare-earth nitrates: Synthesis, structure and thermal decomposition. *Inorg. Chim. Acta.* 2022;532:120759. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120759>
11. Караваев И.А., Савинкина Е.В., Григорьев М.С., Бузанов Г.А., Козерожец И.В. Новые координационные соединения нитрата скандия с карбамидом – предшественники для получения наноразмерного оксида скандия. *Журн. неорган. химии.* 2022;67(8):1080–1086. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22080189>
12. Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S. Crystal structures of praseodymium nitrate complexes with urea, precursors for solution combustion synthesis of nanoscale praseodymium oxides. *Polyhedron.* 2020;192:114875. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114875>
13. Sanctis S., Hoffmann R.C., Koslowski N., Foro S., Bruns M., Schneider J.J. Aqueous Solution Processing of Combustible Precursor Compounds into Amorphous Indium Gallium Zinc Oxide (IGZO) Semiconductors for Thin Film Transistor Applications. *Chem. Asian J.* 2018;13:3912. <https://doi.org/10.1002/asia.201801371>
1. Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. *Chem. Rev.* 2016,116(23):14493–14586. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
2. Stojanovic B.D., Dzunuzovic A.S., Ilic N.I. Review of methods for the preparation of magnetic metal oxides. In: *Magnetic Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides*. 2018. P. 333–360. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811180-2.00017-7>
3. Zhuravlev V.D., Bamburov V.G., Beketov A.R., Perelyaeva L.A., Baklanova I.V., Sivtsova O.V., Vasil'ev V.G., Vladimirova E.V., Shevchenko V.G., Grigorov I.G. Solution combustion synthesis of α -Al₂O₃ using urea. *Ceram. Int.* 2013;39(2):1379–1384. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.078>
4. Abu-Zied B.M. Controlled synthesis of praseodymium oxide nanoparticles obtained by combustion route: Effect of calcination temperature and fuel to oxidizer ratio. *Appl. Surf. Sci.* 2019;471:246–255. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.007>
5. Get'man E.I., Oleksii Yu.A., Radio S.V., Ardanova L.I. Determining the phase stability of luminescent materials based on the solid solutions of oxyorthosilicates (Lu_{1-x}Ln_x)(SiO₄0.5O_{0.5}), where Ln = La–Yb. *Fine Chem. Technol.* 2020;15(5):54–62. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-5-54-62>
6. Lupin M.S., Peters G.E. Thermal decomposition of aluminum, iron and manganese complexes of urea. *Thermochim. Acta.* 1984;73(1–2):79–87. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(84\)85178-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(84)85178-3)
7. Siekierski S., Salomon M., Mioduski T. (Eds.). *Solubilities Data Series. V. 13. Scandium, Yttrium, Lanthanum and Lanthanide Nitrates*. London: Pergamon; 1983. 514 p.
8. Khudaibergenova N., Sulaimankulov K. Gadolinium nitrate–urea–water and ytterbium nitrate–urea–water systems at 30°C. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1980;25(8):1249–1255.
[Original Russian Text: Khudaibergenova N., Sulaimankulov K. Gadolinium nitrate–urea–water and ytterbium nitrate–urea–water systems at 30°C. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii.* 1980;25(8):2254–2260 (in Russ.).]
9. Aitimbetov K., Sulaimankulov K.S., Batyuk A.G., Ismailov V. Systems erbium chloride–urea–water and erbium nitrate–urea–water at 30°C. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1975;20(9):1391–1395.
[Original Russian Text: Aitimbetov K., Sulaimankulov K.S., Batyuk A.G., Ismailov V. Systems erbium chloride–urea–water and erbium nitrate–urea–water at 30°C. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii.* 1975;20(9):2510–2515 (in Russ.).]
10. Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S., Buzanov G.A., Davydova M.N. A series of urea complexes with rare-earth nitrates: Synthesis, structure and thermal decomposition. *Inorg. Chim. Acta.* 2022;532:120759. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120759>
11. Karavaev I.A., Savinkina E.V., Grigor'ev M.S., Buzanov G.A., Kozerozhets I.V. New Coordination Compounds of Scandium Nitrate with Carbamide: Precursors for the Preparation of Nanosized Scandium Oxide. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022;67(8):1178–1183. <https://doi.org/10.1134/S0036023622080186>
[Original Russian Text: Karavaev I.A., Savinkina E.V., Grigor'ev M.S., Buzanov G.A., Kozerozhets I.V. New Coordination Compounds of Scandium Nitrate with Carbamide: Precursors for the Preparation of Nanosized Scandium Oxide. *Zhurnal neorganicheskoi khimii.* 2022;67(8):1178–1183 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044457X22080189>]

14. Ullah S., Branquinho R., Mateus T., Martins R., Fortunato E., Rasheed T., Sher F. Solution Combustion Synthesis of Transparent Conducting Thin Films for Sustainable Photovoltaic Applications. *Sustainability*. 2020,12:10423. <https://doi.org/10.3390/su122410423>

12. Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S. Crystal structures of praseodymium nitrate complexes with urea, precursors for solution combustion synthesis of nanoscale praseodymium oxides. *Polyhedron*. 2020;192:114875. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114875>

13. Sanctis S., Hoffmann R.C., Koslowski N., Foro S., Bruns M., Schneider J.J. Aqueous Solution Processing of Combustible Precursor Compounds into Amorphous Indium Gallium Zinc Oxide (IGZO) Semiconductors for Thin Film Transistor Applications. *Chem. Asian J.* 2018;13:3912. <https://doi.org/10.1002/asia.201801371>

14. Ullah S., Branquinho R., Mateus T., Martins R., Fortunato E., Rasheed T., Sher F. Solution Combustion Synthesis of Transparent Conducting Thin Films for Sustainable Photovoltaic Applications. *Sustainability*. 2020,12:10423. <https://doi.org/10.3390/su122410423>

Об авторах:

Савинкина Елена Владимировна, д.х.н., профессор кафедры неорганической химии им. А.Н. Реформатского, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: savinkina@mirea.ru. Scopus Author ID 8419176500, ResearcherID G-2949-2013, SPIN-код РИНЦ 2302-3375, <https://orcid.org/0000-0002-2088-5091>

Караваяев Игорь Александрович, к.х.н., преподаватель кафедры неорганической химии им. А.Н. Реформатского, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: karavaev@mirea.ru. Scopus Author ID 57214990536, ResearcherID HNP-2255-2023

Беттельс Элизавета Карстеновна, аспирант кафедры неорганической химии им. А.Н. Реформатского, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: bettels@mirea.ru. <https://orcid.org/0009-0007-5009-2299>

Бузанов Григорий Алексеевич, к.х.н., старший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук (ИОНХ РАН) (119071, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31). E-mail: gbuzanov@yandex.ru. Scopus Author ID 26026544800, ResearcherID N-8207-2015, SPIN-код РИНЦ 5945-4169, <https://orcid.org/0000-0003-2676-8774>

Кубасов Алексей Сергеевич, к.х.н., старший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук (ИОНХ РАН) (119071, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31). E-mail: fobosax@mail.ru. Scopus Author ID 56118634600, ResearcherID J-5588-2016, SPIN-код РИНЦ 8266-8605, <https://orcid.org/0000-0002-0156-5535>

About the authors:

Elena V. Savinkina, Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Reformatskii Department of Inorganic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: savinkina@mirea.ru. Scopus Author ID 8419176500, ResearcherID G-2949-2013, RSCI SPIN-code 2302-3375, <https://orcid.org/0000-0002-2088-5091>

Igor A. Karavaev, Cand. Sci. (Chem.), Senior Lecturer, A.N. Reformatskii Department of Inorganic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: karavaev@mirea.ru. Scopus Author ID 57214990536, ResearcherID HNP-2255-2023

Elizaveta K. Bettels, Postgraduate Student, A.N. Reformatskii Department of Inorganic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: bettels@mirea.ru. <https://orcid.org/0009-0007-5009-2299>

Grigori A. Buzanov, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (31, Leninskii pr., Moscow, 119071, Russia). E-mail: gbuzanov@yandex.ru. Scopus Author ID 26026544800, ResearcherID N-8207-2015, RSCI SPIN-code 5945-4169, <https://orcid.org/0000-0003-2676-8774>

Aleksei S. Kubasov, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (31, Leninskii pr., Moscow, 119071, Russia). E-mail: fobosax@mail.ru. Scopus Author ID 56118634600, ResearcherID J-5588-2016, RSCI SPIN-code 8266-8605, <https://orcid.org/0000-0002-0156-5535>

Поступила: 28.02.2023; получена после доработки: 10.04.2023; принята к опубликованию: 06.11.2023.
The article was submitted: February 28, 2023; approved after reviewing: April 10, 2023; accepted for publication: November 06, 2023.

Отпечатано в МИРЭА – Российском технологическом университете.

119454, РФ, Москва, пр-т Вернадского, д. 78.

Подписано в печать 31.12.2023.

Формат 60×90/8. Печать цифровая.

Уч.-изд. листов 12.25.

Тираж 100 экз. Заказ № 557.

Подписку на печатную версию журнала
Тонкие химические технологии = Fine Chemical Technologies
можно оформить через ООО «Агентство «Книга-Сервис»,
www.akc.ru.

Подписной индекс: **36924**.

Printed in MIREA – Russian Technological University.

78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.

Signed to print on December 31, 2023.

Format 60×90/8. Digital print.

C.p.l. 12.25.

100 copies. Order no. 557.

Subscription to the
Tonkie Khimicheskie Tekhnologii = Fine Chemical Technologies
printed version can be made through the *Kniga-Servis* Agency,
www.akc.ru.

Subscription index: **36924**.

