



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

19(1)

2024

www.finechem-mirea.ru





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 19, № 1, 2024

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =
Fine Chemical Technologies.
Vol. 19, No. 1, 2024

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1>

www.finechem-mirea.ru

**Тонкие химические технологии =
Fine Chemical Technologies
2024, том 19, № 1**

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. Бушлаева 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	С.В. Трофимов

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**

**Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =
Fine Chemical Technologies
2024, Vol. 19, No. 1**

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 MITHT 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. Tverskoy
Desktop publishing	Sergey V. Trofimov

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, Манизалес,
Колумбия.
Scopus Author ID 7004278560,
<http://orcid.org/0000-0002-0237-2313>,
ccardonaal@unal.edu.co.

Крутько 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.

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

Цивадзе 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, Researcher ID 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

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

- 7** *Г.Н. Альтиулер, В.Н. Некрасов, С.Ю. Лырчиков, О.Г. Альтиулер*
Сорбция пиколиновой кислоты Cu(II)-содержащим сульфокатионитом КУ-2-8

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

- 17** *А.В. Клинов, А.Р. Хайруллина*
Влияние глубоко эвтектического растворителя глюкоза–лимонная кислота на парожидкостное равновесие водного раствора этанола
- 28** *Д.С. Чичева, Е.Л. Красных, В.А. Шакур*
Кинетические закономерности этерификации неопентилгликоля уксусной и 2-этилгексановой кислотами
- 39** *А.А. Сенин, К.Б. Полянский, А.М. Шелоумов, В.В. Афанасьев, Т.М. Юмашева, К.Б. Рудяк, С.В. Воробьев*
Синтез комплексных соединений хрома на основе 4,5-бис(дифенилфосфанил)-*N*-1,2,3-триазольных лигандов и их применение для получения высших олефинов C₁₀–C₁₈

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

- 52** *А.В. Лобанова, К.С. Левченко, Г.Е. Адамов, П.С. Шмелин, Е.П. Гребенников, А.Д. Кирилин*
Синтез сополимеров на основе дивинилбензола и дибензоциклобутилдиметилсилана и исследование их функциональных характеристик

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

- 61** *А.А. Лукошкова, А.Т. Шуляк, Е.Е. Посыпайко, Н.А. Селиванов, А.В. Голубев, А.С. Кубасов, А.Ю. Быков, А.П. Жданов, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов*
Новые подходы к синтезу замещенных производных аниона [B₃H₈][−]
- 72** *А.А. Холодкова, А.В. Резниченко, А.А. Васин, А.В. Смирнов*
Методы синтеза титаната бария как компонента функциональной диэлектрической керамики

Contents

THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

- 7** | *H.N. Altshuler, V.N. Nekrasov, S.Yu. Lyrshchikov, O.H. Altshuler*
Sorption of picolinic acid by Cu(II)-containing sulfocationite KU-2-8

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

- 17** | *A.V. Klinov, A.R. Khairullina*
Effect of glucose–citric acid deep eutectic solvent on the vapor–liquid equilibrium of an aqueous ethanol solution
- 28** | *D.S. Chicheva, E.L. Krasnykh, V.A. Shakun*
Kinetic regularities of neopentyl glycol esterification with acetic and 2-ethylhexanoic acids
- 39** | *A.A. Senin, K.B. Polyanskii, A.M. Sheloumov, V.V. Afanasiev, T.M. Yumasheva, K.B. Rudyak, S.V. Vorobyev*
Synthesis and application of chromium complexes based on 4,5-bis(diphenylphosphanyl)-*H*-1,2,3-triazole ligands to obtain higher C₁₀–C₁₈ olefins

SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS AND POLYMERIC COMPOSITES

- 52** | *A.V. Lobanova, K.S. Levchenko, G.E. Adamov, P.S. Smelin, E.P. Grebennikov, A.D. Kirilin*
Synthesis of copolymers based on divinylbenzene and dibenzocyclobutyldimethylsilane and a study of their functional characteristics

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

- 61** | *A.A. Lukoshkova, A.T. Shulyak, E.E. Posypayko, N.A. Selivanov, A.V. Golubev, A.S. Kubasov, A.Yu. Bykov, A.P. Zhdanov, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov*
New approaches to the synthesis of substituted derivatives of the [B₃H₈][−] anion
- 72** | *A.A. Kholodkova, A.V. Reznichenko, A.A. Vasin, A.V. Smirnov*
Methods for the synthesis of barium titanate as a component of functional dielectric ceramics

УДК 544.726

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-7-16>



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Сорбция пиколиновой кислоты Cu(II)-содержащим сульфокатионитом КУ-2-8

Г.Н. Альтшулер^{1,✉}, В.Н. Некрасов¹, С.Ю. Лырщиков¹, О.Г. Альтшулер^{1,2}

¹ Федеральный исследовательский центр угля и углекислого газа Сибирского отделения РАН, Кемерово, 650000 Россия

² Кемеровский государственный университет, Кемерово, 650000 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: altshulerh@gmail.com

Аннотация

Цели. Изучить равновесное распределение компонентов между сульфокатионитом КУ-2-8 и водным раствором, содержащим пиколиновую кислоту и Cu(II); показать возможность иммобилизации катионов пиколиновой кислоты и Cu²⁺ в сульфокатионите КУ-2-8. Выполнить предрасчет компонентного состава равновесного раствора для получения необходимого ионного состава сульфокатионита КУ-2-8 по коэффициентам селективности бинарных ионных обменов и константам образования комплексов в воде.

Методы. Концентрации индивидуальных компонентов в многокомпонентных растворах рассчитывали с помощью программы HySS 2009 (Hyperquad Simulaton and Speciation). Расчет равновесных ионных составов сульфокатионита КУ-2-8 выполнен по коэффициентам селективности бинарных ионных обменов и константам образования комплексов пиколиновой кислоты с катионами Cu²⁺ и H⁺. Экспериментальное исследование равновесного распределения компонентов между водными растворами пиколиновой кислоты, нитрата меди и сульфокатионитом КУ-2-8 проведено динамическим методом при температуре 298 К. Для определения ионных форм компонентов, содержащихся в сульфокатионите, использованы инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье и спектроскопия электронного парамагнитного резонанса.

Результаты. Показано, что в равновесном растворе содержатся протоны H⁺, катионы Cu²⁺, молекулы пиколиновой кислоты LH, катионы протонированной пиколиновой кислоты [H₂L]⁺, анионы депротонированной пиколиновой кислоты L⁻, комплексы Cu²⁺ с анионом депротонированной пиколиновой кислоты [CuL]⁺, комплексы Cu²⁺ с двумя анионами депротонированной пиколиновой кислоты [CuL₂]. При значениях pH от 0 до 0.5 в растворе концентрация катионов H⁺, Cu²⁺, [H₂L]⁺ существенно превышает концентрацию других компонентов, при pH больше 1 в растворе значительно увеличивается содержание катионов [CuL]⁺, нейтральных комплексов [CuL₂] и практически исчезают катионы [H₂L]⁺. Экспериментально установлено, что концентрация пиколиновой кислоты и меди в полимерной фазе во много раз превышает концентрацию этих компонентов в водном растворе. Коэффициенты распределения составляют примерно 24 и 210 для пиколиновой кислоты и Cu(II) соответственно. Получены расчетные зависимости концентрации катионов Cu²⁺, [H₂L]⁺, H⁺, [CuL]⁺ в полимере от pH равновесного раствора, содержащего пиколиновую кислоту. Экспериментальные данные о концентрациях всех катионов в ионите в пределах ошибок измерений попадают в интервалы расчетных составов.

Выводы. Сульфокатионит КУ-2-8 предложен в качестве контейнера для получения лекарственных препаратов на основе пиколиновой кислоты и катионов Cu²⁺. По коэффициентам селективности бинарных ионных обменов и константам образования комплексов [H₂L]⁺, [CuL]⁺ выполнен предрасчет компонентного состава равновесного раствора для получения необходимого ионного состава сульфокатионита КУ-2-8.

Ключевые слова

сульфокатионит КУ-2-8, пиколиновая кислота, катионы меди, сорбция

Поступила: 12.12.2022

Доработана: 31.03.2023

Принята в печать: 22.01.2024

Для цитирования

Альтшулер Г.Н., Некрасов В.Н., Лыршиков С.Ю., Альтшулер О.Г. Сорбция пиколиновой кислоты Cu(II)-содержащим сульфокатионом КУ-2-8. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(1):7–16. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-7-16>

RESEARCH ARTICLE

Sorption of picolinic acid by Cu(II)-containing sulfocationite KU-2-8

Heinrich N. Altshuler¹✉, Vladimir N. Nekrasov¹, Sergey Yu. Lyrshchikov¹, Olga H. Altshuler^{1,2}

¹ Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Kemerovo, 650000 Russia

² Kemerovo State University, Kemerovo, 650000 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: altshulerh@gmail.com

Abstract

Objectives. To study the equilibrium distribution of components between KU-2-8 sulfocationite and an aqueous solution containing picolinic acid and Cu(II); to show the possibility of immobilization of cations of picolinic acid and Cu²⁺ in sulfonic cation exchanger KU-2-8; to calculate the component compositions of the equilibrium solution, in order to obtain the required ionic composition of the KU-2-8 sulfonic cation exchanger according to the selectivity coefficients of binary ion exchange, and the constants of formation of such complexes in water.

Methods. The concentrations of the individual components in multicomponent solutions were calculated using the HySS 2009 program (Hyperquad Simulaton and Speciation). The calculation of the equilibrium ionic compositions of KU-2-8 sulfocationite was performed using the selectivity coefficients of binary ion exchanges and the formation constants of complexes of picolinic acid with Cu²⁺ and H⁺ cations. Experimental study of the equilibrium distribution of components between aqueous solutions of picolinic acid, copper nitrate, and KU-2-8 sulfocationite was carried out by means of the dynamic method at a temperature of 298 K. Fourier-transform infrared spectroscopy and electron paramagnetic resonance spectroscopy were used, in order to determine the ionic forms of the components contained in the sulfocationite.

Results. It was shown that the equilibrium solution contains H⁺ protons, Cu²⁺ cations, LH picolinic acid molecules, protonated picolinic acid cations [H₂L]⁺, deprotonated picolinic acid anions L⁻, Cu²⁺ complexes with the deprotonated picolinic acid anion [CuL]⁺, and Cu²⁺ complexes with two anions of deprotonated picolinic acid [CuL₂]. The concentration of H⁺, Cu²⁺, and [H₂L]⁺ cations in the solution significantly exceeds the concentration of other components at pH values from 0 to 0.5. The content of [CuL]⁺ cations and neutral complexes [CuL₂] increases significantly in the solution, while the [H₂L]⁺ cations disappear at pH greater than 1. It was experimentally established that the concentrations of picolinic acid and copper in the polymer phase are many times higher than the concentrations of these components in an aqueous solution. The partition coefficients are about 24 and 210 for picolinic acid and Cu(II), respectively. The calculated dependencies of the concentrations of Cu²⁺, [H₂L]⁺, H⁺, [CuL]⁺ cations in the polymer vs pH of an equilibrium solution containing picolinic acid were obtained. The experimental data on the concentrations of all cations in the ion exchanger is in the intervals of the calculated compositions within the limits of measurement errors.

Conclusions. KU-2-8 sulfocationite is proposed as a container for obtaining drugs based on picolinic acid and Cu²⁺ cations. It was shown that the selectivity coefficients of binary ion exchanges and the formation constants of [H₂L]⁺, [CuL]⁺ complexes can be used to precalculate the ionic compositions of the equilibrium solution, in order to obtain the required compositions of the sulfocationite.

Keywords

KU-2-8 sulfocationite, picolinic acid, copper(II) cations, sorption

Submitted: 12.12.2022

Revised: 31.03.2023

Accepted: 22.01.2024

For citation

Altshuler H.N., Nekrasov V.N., Lyrshchikov S.Yu., Altshuler O.H. Sorption of picolinic acid by Cu(II)-containing sulfocationite KU-2-8. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(1):7–16. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-7-16>

ВВЕДЕНИЕ

Пиридинкарбоновые кислоты — объект пристального внимания исследователей. Известно, что пиколиновая кислота (2-пиридинкарбоновая кислота) обладает антибактериальной активностью в отношении *S. aureus*, *S. epidermidis*, *E. coli* [1]. Производное пиколиновой кислоты — фузариновая кислота обладает антибактериальной, инсектицидной, бактерицидной активностью [2], амиды пиколиновой кислоты обладают противовоспалительной и анальгетической активностью [3]. Медь широко используется в медицине в качестве противовоспалительного, кровоостанавливающего, антибактериального и жаропонижающего средства [4, 5]. В фармакологии все большую актуальность приобретает идея Эрлиха о целесообразности направленной доставки лекарственных средств к очагу заболевания [6]. Применение наноконтейнеров [7] помогает реализовать желаемую фармакокинетику, открывает существенные возможности для консервации и хранения лекарственных форм, позволяет осуществить «векторную» доставку лекарственной субстанции к очагу заболевания. Актуальны исследования по созданию полимерных и биоконструктивных матриц в качестве носителей целевых фармацевтических субстанций [8] и наноконтейнеров на матрицах сетчатых полимеров [9].

Для глубокого обессоливания воды, очистки витаминов, фармацевтических препаратов, в пищевой промышленности и медицине применяется сульфированный сополимер стирола с дивинилбензолом (промышленный катионит КУ-2-8 или Dowex 50) [10]. Известно, что он обладает комплементарностью к пиридинкарбоновым кислотам, наибольшей емкостью в ряду других сульфокатионитов [11]. Показано [11], что элементарное звено сульфированного сополимера стирола с дивинилбензолом является наноконтейнером для пиридинкарбоновой кислоты (рис. 1).

Ранее нами исследована сорбция никотиновой и изоникотиновой кислот сульфокатионитом Dowex-50 в Ni(II)- и Cu(II)-форме и Ag-содержащим сульфокатионитом КУ-2-4 [12, 13].

Цели данной работы:

- изучить равновесное распределение компонентов между сульфокатионитом КУ-2-8 и водным раствором, содержащим пиколиновую кислоту и Cu(II); показать возможность иммобилизации катионов пиколиновой кислоты и Cu^{2+} в сульфокатионите КУ-2-8;

- выполнить предрасчет компонентного состава равновесного раствора для получения необходимого ионного состава сульфокатионита КУ-2-8 по коэффициентам селективности бинарных ионных обменов и константам образования комплексов в воде.

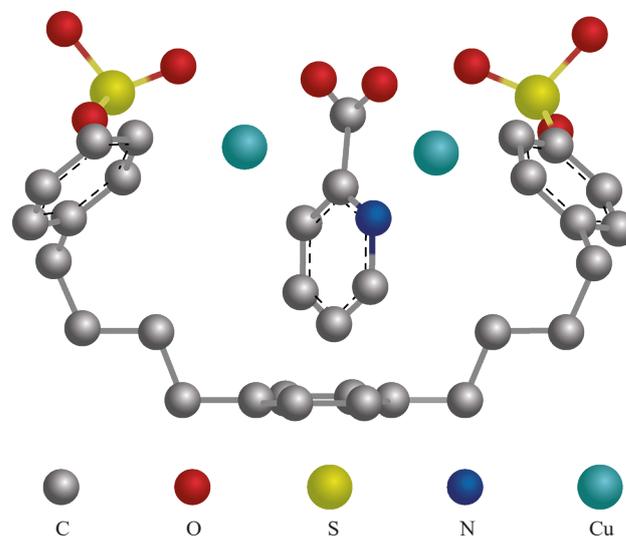


Рис. 1. Структура наноконтейнера (элементарного звена сульфированного сополимера стирола с дивинилбензолом), содержащего пиридинкарбоновую кислоту [11], минимизированная по внутренней энергии в рамках программы MOPAC 2016¹

Fig. 1. Structure of a nanocontainer (an elementary unit of sulfonated copolymer of styrene with divinylbenzene) containing pyridinecarboxylic acid [11], minimized in terms of internal energy using the MOPAC 2016 program¹

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Сильнокислотный катионит КУ-2-8 (сульфированный сополимер стирола с 8% дивинилбензола) имеет гелевую структуру, содержит в виде ионогенных групп SO_3H -группы. Полная ионообменная емкость составляет 5.0 мЭкв на 1 г H-формы сухого полимера (2.0 моль на 1 л собственного объема фазы набухшего ионита). Пиколиновая (2-пиридинкарбоновая) кислота (Киевский завод «РИАП», Украина) содержала не менее 98.0% основного вещества. Растворы электролитов готовили из $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Уральский завод химических реактивов, Россия), HNO_3 , NaNO_3 (Михайловский завод химических реактивов, Россия) квалификации х.ч.

Равновесное распределение компонентов между водными растворами пиколиновой кислоты, нитрата меди и сульфокатионитом КУ-2-8 изучали

¹ MOPAC (Molecular Orbital PACkage) – полуэмпирическая программа квантовой химии разработана Джеймсом Дж. П. Стюартом, Отделение вычислительной химии Стюарта, Колорадо-Спрингс, Колорадо, США, <http://openmopac.net/>. Дата обращения 12.12.2023 г. / MOPAC (Molecular Orbital PACkage) is the semi-empirical quantum chemistry program developed by James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, Colorado, USA, <http://openmopac.net/>. Accessed December 12, 2023.

динамическим методом при температуре 298 К. Рабочий интервал рН равновесных растворов нами был выбран в интервале 2.0–2.5, исходя из содержания компонентов в растворе, их способности участвовать в реакции катионного обмена. Через ионообменную колонку, заполненную Cu^{2+} -формой полимера (5 мл набухшего ионита), пропускали многокомпонентные водные растворы до установления равновесия (до совпадения составов и рН исходного раствора и фильтрата). Эквивалентные концентрации пиколиновой кислоты и нитрата меди в растворах поддерживали вблизи 0.005 моль/л (при концентрации пиколиновой кислоты выше 0.01 моль/л в растворе образуется осадок комплексов, содержащих $\text{Cu}(\text{II})$ и пиколиновую кислоту). После достижения состояния равновесия проводили десорбцию пиколиновой кислоты и меди 0.1 М раствором NaNO_3 . Концентрацию пиколиновой кислоты в растворах измеряли с помощью спектрофотометра СФ-46 при $\lambda = 262.7$ нм и рН = 6.86.

Суммарную концентрацию меди в многокомпонентных растворах ($\sum C_{\text{Cu}}$) определяли методом комплексометрического титрования. Концентрации индивидуальных компонентов в растворах C_i рассчитывали с помощью программы HySS 2009 (Hyperquad Simulaton and Speciation)². Концентрацию компонентов в полимере (\bar{C}_i) рассчитывали в молях на литр собственного объема фазы набухшего ионита. Инфракрасные (ИК) спектры получены на ИК-Фурье спектрометре «Инфралюм ФТ-801» (СИМЕКС, Россия) в таблетках с KBr. Регистрацию спектра электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) выполняли на ЭПР-спектрометре Bruker EMX micro 6/1 (Брукер EMX, Германия) при комнатной температуре 20°C. Расчет числа парамагнитных центров проводили методом сравнения со стандартным образцом (Mn^{2+} в MgO). Обработка спектров выполнялась в пакете программ WinEPR³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 1.

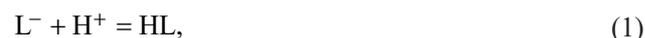
Как видно из табл. 1, концентрация пиколиновой кислоты и $\text{Cu}(\text{II})$ в полимерной фазе во много раз превышает концентрацию этих компонентов в водном растворе, коэффициенты распределения (\bar{C}_i / C_i) составляют примерно 24 и 210 для пиколиновой кислоты и $\text{Cu}(\text{II})$ соответственно.

Таблица 1. Равновесные составы сульфокатионита КУ-2-8 и водных растворов, содержащих $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и пиколиновую кислоту, при 298 К

Table 1. Equilibrium compositions of KU-2-8 sulfocationite and aqueous solutions containing $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and picolinic acid at 298 K

рН	Раствор Solution		Сульфокатионит Sulfocationite	
	$\sum C_{\text{Cu}}$	$\sum C_{\text{HL}}$	$\sum \bar{C}_{\text{Cu}}$	$\sum \bar{C}_{\text{HL}}$
моль/л / mol/L				
2.00	0.005	0.0053	1.04	0.144
2.13	0.005	0.0052	1.04	0.104
2.20	0.005	0.0053	1.06	0.144
2.28	0.005	0.0053	1.05	0.097
2.39	0.005	0.0054	1.05	0.145

Рассмотрим причины возникновения высоких коэффициентов распределения. В исследуемом растворе протекают следующие реакции:



Данные реакции характеризуются константами образования комплексов, представленными в табл. 2.

Таблица 2. Константы комплексообразования β^4

Table 2. Stability constants β^4

Вещество Substance	$\lg\beta$
HL (пиколиновая кислота) HL (picolinic acid)	5.184
$[\text{H}_2\text{L}]^+$	6.066
$[\text{CuL}]^+$	7.9
$[\text{CuL}_2]$	14.75

В равновесном растворе содержатся протоны H^+ , катионы Cu^{2+} , молекулы пиколиновой кислоты HL , катионы протонированной пиколиновой кислоты $[\text{H}_2\text{L}]^+$, анионы депротонированной пиколиновой

² HySS 2009. Hyperquad Simulation and Speciation, Protonic Software, Leeds (UK), Universita di Firenze, Firenze (Italy), 2009.

³ Программное обеспечение для спектрометра Bruker EMX micro 6/1 (Bruker Corporation, США). / Software for the Bruker EMX micro 6/1 spectrometer (Bruker Corporation, USA).

⁴ IUPAC Stability Constants Database. <http://www.acadsoft.co.uk/scdbase/scdbase.htm>. Дата обращения 03.12.2019. / Accessed December 03, 2019.

кислоты L^- , комплексы Cu^{2+} с анионом депротонированной пиколиновой кислоты $[CuL]^+$, комплексы Cu^{2+} с двумя анионами депротонированной пиколиновой кислоты $[CuL_2]$. Равновесное соотношение компонентов в растворе, рассчитанное по программе HySS 2009, приведено на рис. 2. При значениях pH от 0 до 0.5 в растворе концентрация катионов H^+ , Cu^{2+} , $[H_2L]^+$ существенно превышает концентрацию других компонентов, причем концентрация H^+ более, чем на 2 порядка превышает концентрации Cu^{2+} , $[H_2L]^+$. При pH от 0.5 до 1.5 в растворе значительно увеличивается содержание катионов $[CuL]^+$, нейтральных комплексов $[CuL_2]$ и практически исчезают катионы $[H_2L]^+$. При pH > 1.8 концентрация H^+ существенно снижается, а концентрации катионов Cu^{2+} и $[CuL]^+$ достигают величин ≈ 0.001 и ≈ 0.003 моль/л соответственно. В диапазоне pH от 1.8 до 2.5 расчетное соотношение $C_{[CuL]^+} / C_{Cu^{2+}}$ остается постоянным и равным 3.5. Очевидно, именно в этом диапазоне pH раствора целесообразно рассмотреть равновесный ионный состав катионита.

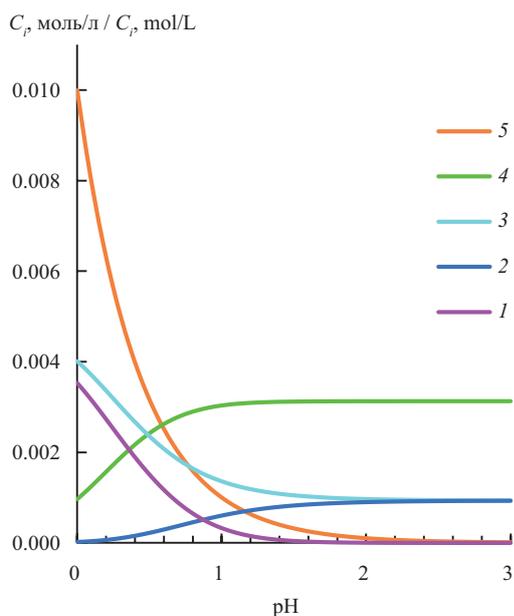


Рис. 2. Зависимости концентрации индивидуальных компонентов (C_i) от pH водных растворов, содержащих 0.005 моль/л $Cu(NO_3)_2$ и 0.005 моль/л пиколиновой кислоты: (1) $C_{[H_2L]^+}$; (2) $C_{[CuL_2]}$; (3) $C_{Cu^{2+}}$; (4) $C_{[CuL]^+}$; (5) $C_{H^+} \cdot 10^{-2}$

Fig. 2. Dependencies of the concentration of individual components (C_i) on pH of aqueous solutions containing 0.005 mol/L $Cu(NO_3)_2$ and 0.005 mol/L picolinic acid: (1) $C_{[H_2L]^+}$; (2) $C_{[CuL_2]}$; (3) $C_{Cu^{2+}}$; (4) $C_{[CuL]^+}$; (5) $C_{H^+} \cdot 10^{-2}$

Для определения ионных форм компонентов, содержащихся в полимере, были выполнены ИК спектроскопия с преобразованием Фурье

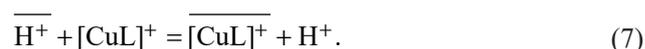
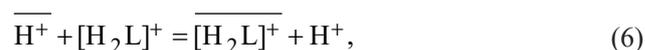
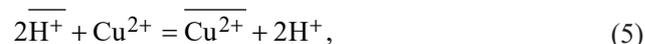
и ЭПР-спектроскопия. В ЭПР-спектре образца, содержащего медь и пиколиновую кислоту, наблюдается четкий сигнал ионов Cu^{2+} . Концентрация свободных радикалов — $1.65 \cdot 10^{17}$ спин/г, g-фактор — 2.1811 и ширина линии — 17.5 мТл.

В табл. 3 показаны волновые числа и отнесенные полосы поглощения в ИК Фурье-спектрах пиколиновой кислоты, ее соли $(C_6H_6NO_2)_2SO_4$, содержащей катионы $[H_2L]^+$, а также сульфокатионита КУ-2-8 в Cu^{2+} -форме и сульфокатионита в смешанной Cu^{2+} , $[CuL]^+$ -форме (приведенного в равновесие с раствором, содержащим Cu^{2+} и пиколиновую кислоту при pH 2.20, табл. 1). В спектре сульфокатионита КУ-2-8 в смешанной Cu^{2+} , $[CuL]^+$ -форме появляется полоса 1574 см^{-1} , которая соответствует колебаниям связи $C=C$ пиридинового кольца [14, 15] согласно теоретическим расчетам [15] методом V3PW91/6-311++G**, полоса 1377 см^{-1} — деформационным колебаниям CN связи [14] и полоса 1297 см^{-1} — симметричным валентным колебаниям CO [14].

Интенсивные полосы $1724, 1741 \text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям $C=O$ связи в $COOH$ [16, 17], которые наблюдаются в спектрах пиколиновой кислоты и ее соли $(C_6H_6NO_2)_2SO_4$, отсутствуют в спектре ее комплекса с $Ni(II)$ и сульфокатионита КУ-2-8, содержащего Cu^{2+} и комплекс $[CuL]^+$.

Таким образом, анализ ЭПР и ИК-Фурье спектров подтверждает, что противоионный состав сульфокатионита КУ-2-8, приведенного в равновесие с раствором, содержащим Cu^{2+} и пиколиновую кислоту, представлен катионами Cu^{2+} и $[CuL]^+$. Катион Cu^{2+} в полимерной фазе сульфокатионита КУ-2-8, как и в водном растворе [18], взаимодействует с атомом азота пиколиновой кислоты, образуя катионы $[CuL]^+$.

В гетерогенной системе, содержащей сульфокатионит КУ-2-8, водный раствор пиколиновой кислоты, нитрат меди и протоны, протекают реакции ионного обмена:



Здесь и дальше черта означает принадлежность к полимерной фазе.

Рассмотрим возможность расчета состава фазы ионита. Исходя из содержания компонентов в растворе, их сорбционной способности, а также вышеизложенных реакций, предполагаем, что в ионном обмене на сульфокатионите участвуют четыре конкурирующих катиона: Cu^{2+} , $[H_2L]^+$, H^+ , $[CuL]^+$. Для расчета равновесного состава фазы

Таблица 3. Волновые числа полос поглощения в ИК Фурье-спектрах пиколиновой кислоты, ее сульфата (H₂L)₂SO₄, комплекса с Ni(II) и сульфокатионита КУ-2-8, содержащего Cu²⁺ и комплекс [CuL]⁺, см⁻¹**Table 3.** Wavenumbers of absorption bands in Fourier transform IR (FTIR) spectra of picolinic acid, its sulfate (H₂L)₂SO₄, complex with Ni(II), and KU-2-8 sulfocationite containing Cu²⁺ and complex [CuL]⁺, cm⁻¹

Пиколиновая кислота Picolinic acid			КУ-2-8 в противоионной форме KU-2-8 in counterionic form		Отнесение Assignments
HL	(H ₂ L) ₂ SO ₄	[Ni(II)L ₂ ·2H ₂ O] [14]	Cu ²⁺	Cu ²⁺ , [CuL] ⁺	
1724s	1741s	—	—	—	Валентные колебания связи C=O в COOH [16, 17] Stretching vibrations of the C=O bond in COOH [16, 17]
—	—	1568 ИК-Фурье 1575.36 Расчет 1573.44 1568 FTIR 1575.36 Calculation 1573.44	—	1574w	Колебания C=C связи пиридинового кольца [14, 15] Vibrations of the C=C bond of the pyridine ring [14, 15]
—	—	1374 ИК-Фурье 1409 Расчет 1374 FTIR 1409 Calculation	—	1377w	Деформационные колебания СН связи Deformation in plane of CH [14]
—	—	1299 ИК-Фурье 1291 Расчет 1299 FTIR 1291 Calculation	—	1297m	Симметричные валентные колебания СО [14] Symmetric CO stretching vibrations [14]
—	—	нет данных no data	499s	501s, 490s Дуплет 501s, 490s Doublet	Деформационные колебания СН и ССС связи [15] Deformation vibrations of C–H and CCC bonds [15]

Примечание: s — сильная полоса, w — слабая полоса, m — полоса средней интенсивности.

Note: s is a strong band, w is a weak band, m is a medium intensity band.

сульфокатионита мы воспользовались следующей системой уравнений (8):

$$\begin{cases} \frac{\bar{C}_{Cu^{2+}}}{(\bar{C}_{H^+})^2} = k_{Cu/H} \cdot \frac{C_{Cu^{2+}}}{(C_{H^+})^2} \\ \frac{\bar{C}_{[H_2L]^+}}{\bar{C}_{H^+}} = k_{H_2L/H} \cdot \frac{C_{[H_2L]^+}}{C_{H^+}} \\ \frac{\bar{C}_{[CuL]^+}}{\bar{C}_{H^+}} = k_{CuL/H} \cdot \frac{C_{[CuL]^+}}{C_{H^+}} \\ 2\bar{C}_{Cu^{2+}} + \bar{C}_{[H_2L]^+} + \bar{C}_{[CuL]^+} + \bar{C}_{H^+} = E, \end{cases} \quad (8)$$

где $k_{Cu/H}$, $k_{H_2L/H}$, $k_{CuL/H}$ — константы равновесия (коэффициенты селективности бинарных ионных обменов) процессов (5), (6) и (7) на сульфокатионите КУ-2-8 по данным [19, 20]; размерность

концентрации компонентов и емкости (E) в системе уравнений (8) — моль/л.

Путем решения данной системы уравнений были получены расчетные зависимости концентрации катионов Cu²⁺, [H₂L]⁺, H⁺, [CuL]⁺ в полимере от рН равновесного раствора, содержащего пиколиновую кислоту, при постоянном значении $k_{H_2L/H}$, равном 3.2 (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что с увеличением рН раствора от 1.8 до 2.5 концентрация катионов Cu²⁺ в полимере незначительно увеличивается от 0.87 до 0.93 моль/л, концентрация катионов [CuL]⁺ остается постоянной, равной 0.1 моль/л, концентрация H⁺ уменьшается от 0.15 до 0.03 моль/л, концентрация катионов [H₂L]⁺ практически равна нулю в указанном диапазоне рН. Соотношение $C_{[CuL]^+} / C_{Cu^{2+}}$ в полимере, равное 0.11, остается неизменным. Соотношение $C_{[CuL]^+} / C_{Cu^{2+}}$ в полимере нельзя повысить ни увеличением концентрации пиколиновой кислоты

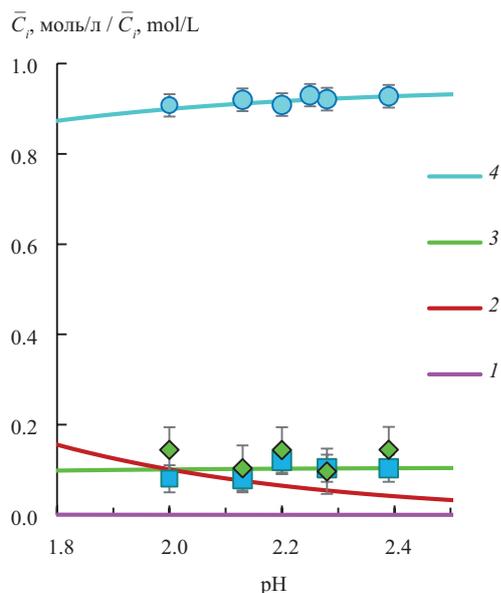


Рис. 3. Зависимости концентрации катионов в полимере от pH равновесного раствора: (1) $\bar{C}_{[H_2L]^+}$; (2) \bar{C}_{H^+} ; (3) $\bar{C}_{[CuL]^+}$; (4) $\bar{C}_{Cu^{2+}}$. Линии — расчет по системе уравнений (8), маркеры — эксперимент. Концентрации катионов Cu^{2+} и $[CuL]^+$ в полимере (голубой круг и зеленый ромб) получены из данных материального баланса сорбционных процессов; концентрация катионов $[CuL]^+$ в полимере (синий квадрат) получена из экспериментальных данных по изменению концентрации Cu(II) в полимере с учетом материального баланса по реакции $Cu^{2+} + 2[CuL]^+ = 2[CuL]^+ + Cu^{2+}$

Fig. 3. Dependencies of cations concentration in the polymer on pH of the equilibrium solution: (1) $\bar{C}_{[H_2L]^+}$; (2) \bar{C}_{H^+} ; (3) $\bar{C}_{[CuL]^+}$; (4) $\bar{C}_{Cu^{2+}}$. The lines are the calculations according to the system of equations (8), while the markers are the experiment. The concentrations of Cu^{2+} and $[CuL]^+$ cations in the polymer (blue circle and green rhombus) were obtained from data on the material balance of sorption processes. The concentration of $[CuL]^+$ cations in the polymer (blue square) was obtained from experimental data on the change of the concentration of Cu(II) in the polymer, taking into account the material balance according to the reaction $Cu^{2+} + 2[CuL]^+ = 2[CuL]^+ + Cu^{2+}$

в растворе из-за низкой растворимости ее комплексов, ни уменьшением концентрации нитрата меди в растворе. Последнее приведет к уменьшению суммарной концентрации катионов Cu^{2+} и $[CuL]^+$ в полимере за счет роста концентрации H^+ , так как концентрация катионов $[H_2L]^+$ практически равна нулю, а суммарная емкость катионита — величина постоянная. Этим объясняется выбор концентрации пиколиновой кислоты и нитрата меди в растворе (0.005 моль/л) при проведении эксперимента.

Экспериментальные данные о концентрациях всех катионов в катионите в пределах ошибок измерений попадают в интервалы расчетных составов (рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в многокомпонентных гетерофазных системах, состоящих из сульфокатионита КУ-2-8 и водных растворов пиколиновой кислоты и нитрата меди, действительно протекают равновесные реакции (1)–(7). Следовательно, по коэффициентам селективности бинарных ионных обменов и константам образования комплексов $[H_2L]^+$, $[CuL]^+$ можно провести предрасчет равновесных ионных составов раствора и сульфокатионита КУ-2-8. Вероятно, сульфокатионит КУ-2-8 может быть предложен в качестве контейнера для получения лекарственных препаратов на основе пиколиновой кислоты и катионов Cu^{2+} .

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Института углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук (проект № 121031500194-5).

Acknowledgments

This work was performed as part of the State Task for the Institute of Coal Chemistry and Chemical Materials Science, project no. 121031500194-5.

Вклад авторов

Г.Н. Альтшулер – разработка концепции и руководство научной работой, написание текста статьи.

В.Н. Некрасов – проведение эксперимента по определению состава фаз, написание текста статьи.

С.Ю. Лыршиков – ИК-Фурье спектроскопическое изучение полимерной фазы.

О.Г. Альтшулер – расчет равновесных составов сульфокатионита и водных растворов, написание текста статьи.

Authors' contributions

H.N. Altshuler – development of the concept and management of scientific work, writing the text of the article.

V.N. Nekrasov – performing an experiment to determine the composition of phases, writing the text of the article.

S.Yu. Lyrshchikov – IR-Fourier spectroscopic study of the polymer phase.

O.G. Altshuler – calculation of equilibrium compositions of the sulfocationite and aqueous solutions, writing the text of the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Narui K., Noguchi N., Saito A., Kakimi K., Motomura N., Kubo K., Takamoto S., Sasatsu M. Anti-infectious activity of tryptophan metabolites in the L-tryptophan – L-kynurenine pathway. *Biol. Pharm. Bull.* 2009;32(1):41–44. <https://doi.org/10.1248/bpb.32.41>
2. Stipanovic R.D., Wheeler M.H., Puckhaber L.S., Liu J., Bell A.A., Williams H.J. Nuclear magnetic resonance (NMR) studies on the biosynthesis of fusaric acid from *Fusarium oxysporum* f. sp. *vasinfectum*. *J. Agric. Food Chem.* 2011;59(10):5351–5356. <https://doi.org/10.1021/jf200628r>
3. Godin A.M., Ferreira W.C., Rocha L.T.S., Seniuk J.G.T., Paiva A.L.L., Merlo L.A., Nascimento E.B., Bastos L.F.S., Coelho M.M. Antinociceptive and anti-inflammatory activities of nicotinamide and isomers in different experimental models. *Pharmacol. Biochem. Behav.* 2011;99(4):782–788. <https://doi.org/10.1016/j.pbb.2011.07.003>
4. Weder J.E., Dillon C.T., Hambley T.W., Kennedy B.J., Lay P.A., Biffin J.R., Regtop H.L., Davies N.M. Copper complexes of non-steroidal anti-inflammatory drugs: an opportunity yet to be realized. *Coord. Chem. Rev.* 2002;232(1–2):95–126. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00086-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00086-3)
5. Iakovidis I., Delimaris I., Piperakis S.M. Copper and its complexes in medicine: a biochemical approach. *Mol. Biol. Int.* 2011;2011:594529. <https://doi.org/10.4061/2011/594529>
6. Himmelweit F. (Ed.) *The Collected Papers of Paul Ehrlich: in Four Volumes Including a Complete Bibliography*. London: Pergamon Press; 1960. P. 95.
7. Тараховский Ю.С. *Интеллектуальные липидные наноконтейнеры в адресной доставке лекарственных веществ*. М.: URSS; 2017. 280 с. ISBN 978-5-382-01752-5
8. Лыкошин Д.Д., Зайцев В.В., Костромина М.А., Есипов Р.С. Остеопластические материалы нового поколения на основе биологических и синтетических матриц. *Тонкие химические технологии*. 2021;16(1):36–54. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-1-36-54>
9. Шкуренко Г.Ю., Лыршиков С.Ю., Горлов А.А., Альтшулер О.Г., Альтшулер Г.Н. Имобилизация бензокаина в полимерных наноконтейнерах. Моделирование фармакокинетики. *Хим.-фарм. журнал*. 2018;52(5):46–48. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2018-52-5-46-48>
10. *Иониты. Каталог*. Черкассы: НИИТЭХИМ; 1980. 33 с.
11. Altshuler H., Ostapova E., Altshuler O., Shkurenko G., Malysenko N., Lyrshchikov S., Parshkov R. Nicotinic acid in nanocontainers. Encapsulation and release from ion exchangers. *ADMET DMPK*. 2019;7(1):76–87. <https://doi.org/10.5599/admet.626>
12. Альтшулер Г.Н., Мальшенко Н.В., Некрасов В.Н., Альтшулер О.Г. Сорбция пиридин-3-карбоновой кислоты сульфокатионитом Dowex-50 в Ni(II)- и Cu(II)-форме. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2021;(8):1421–1428.
13. Альтшулер Г.Н., Шкуренко Г.Ю., Некрасов В.Н., Альтшулер О.Г. Сорбция никотиновой и изоникотиновой кислот Ag-содержащим сульфокатионитом КУ-2-4. *Журн. физ. химии*. 2022;96(7):1062–1067.
14. Tamer O., Avci D., Atalay Y. Synthesis, X-ray structure, spectroscopic characterization and nonlinear optical properties of Nickel (II) complex with picolinate: A combined experimental and theoretical study. *J. Mol. Struct.* 2015;1098(15):12–20. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.05.035>
15. Koczon P., Dobrowolski J.Cz., Lewandowski W., Mazurek A.P. Experimental and theoretical IR and Raman spectra of picolinic, nicotinic and isonicotinic acids. *J. Mol. Struct.* 2003;655(1): 89–95. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(03\)00247-3](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00247-3)

REFERENCES

1. Narui K., Noguchi N., Saito A., Kakimi K., Motomura N., Kubo K., Takamoto S., Sasatsu M. Anti-infectious activity of tryptophan metabolites in the L-tryptophan – L-kynurenine pathway. *Biol. Pharm. Bull.* 2009;32(1):41–44. <https://doi.org/10.1248/bpb.32.41>
2. Stipanovic R.D., Wheeler M.H., Puckhaber L.S., Liu J., Bell A.A., Williams H.J. Nuclear magnetic resonance (NMR) studies on the biosynthesis of fusaric acid from *Fusarium oxysporum* f. sp. *vasinfectum*. *J. Agric. Food Chem.* 2011;59(10):5351–5356. <https://doi.org/10.1021/jf200628r>
3. Godin A.M., Ferreira W.C., Rocha L.T.S., Seniuk J.G.T., Paiva A.L.L., Merlo L.A., Nascimento E.B., Bastos L.F.S., Coelho M.M. Antinociceptive and anti-inflammatory activities of nicotinamide and isomers in different experimental models. *Pharmacol. Biochem. Behav.* 2011;99(4):782–788. <https://doi.org/10.1016/j.pbb.2011.07.003>
4. Weder J.E., Dillon C.T., Hambley T.W., Kennedy B.J., Lay P.A., Biffin J.R., Regtop H.L., Davies N.M. Copper complexes of non-steroidal anti-inflammatory drugs: an opportunity yet to be realized. *Coord. Chem. Rev.* 2002;232(1–2):95–126. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00086-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00086-3)
5. Iakovidis I., Delimaris I., Piperakis S.M. Copper and its complexes in medicine: a biochemical approach. *Mol. Biol. Int.* 2011;2011:594529. <https://doi.org/10.4061/2011/594529>
6. Himmelweit F. (Ed.) *The Collected Papers of Paul Ehrlich: in Four Volumes Including a Complete Bibliography*. London: Pergamon Press; 1960. P. 95.
7. Tarakhovskii Yu.S. *Intellektual'nye lipidnye nanokonteynery v adresnoi dostavke lekarstvennykh veshchestv (Smart Lipid Nanocontainers for Targeted Drug Delivery)*. Moscow: URSS; 2011. 280 p. (in Russ.).
8. Lykoshin D.D., Zaitsev V.V., Kostromina M.A., Esipov R.S. New-generation osteoplastic materials based on biological and synthetic matrices. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(1):36–54 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-1-36-54>
9. Shkurenko G.Yu., Lyrshchikov S.Yu., Gorlov A.A., Al'tshuler O.G., Al'tshuler G.N. Immobilization of benzocaine in polymeric nanocontainers, pharmacokinetic modeling. *Pharm. Chem. J.* 2018;52(5):464–466. <https://doi.org/10.1007/s11094-018-1840-3> [Original Russian Text: Shkurenko G.Yu., Lyrshchikov S.Yu., Gorlov A.A., Al'tshuler O.G., Al'tshuler G.N. Immobilization of benzocaine in polymeric nanocontainers, pharmacokinetic modeling. *Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurnal*. 2018;52(5): 46–48 (in Russ.). <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2018-52-5-46-48>]
10. *Ionity. Katalog (Ionites. Catalog)*. Cherkassy: NIITEKhIM; 1980. 33 p. (in Russ.).
11. Altshuler H., Ostapova E., Altshuler O., Shkurenko G., Malysenko N., Lyrshchikov S., Parshkov R. Nicotinic acid in nanocontainers. Encapsulation and release from ion exchangers. *ADMET DMPK*. 2019;7(1):76–87. <https://doi.org/10.5599/admet.626>
12. Altshuler H.N., Malysenko N.V., Nekrasov V.N., Altshuler O.H. Sorption of pyridine-3-carboxylic acid by the Dowex-50 sulfonic cation-exchange resin in the Ni^{II} and Cu^{II} forms. *Russ. Chem. Bull.* 2021;70(8):1421–1428. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3235-y> [Original Russian Text: Altshuler H.N., Malysenko N.V., Nekrasov V.N., Altshuler O.H. Sorption of pyridine-3-carboxylic acid by the Dowex-50 sulfonic cation-exchange resin in the Ni^{II} and Cu^{II} forms. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya*. 2021;(8):1421–1428 (in Russ.).]

16. Смит А. *Прикладная ИК-спектроскопия: Основы, техника, аналитическое применение*. М.: Мир; 1982. С. 301–308.
17. Наканиси К. *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*. М.: Мир; 1965. С. 51–54.
18. Rajhi Y., Ju Y.-H., Angkawijaya A.E., Fazary A.E. Complex formation equilibria and molecular structure of divalent metal ions–vitamin B3–glycine oligopeptides systems. *J. Solution Chem.* 2013;42(12): 2409–2442. <https://doi.org/10.1007/s10953-013-0116-5>
19. Остапова Е.В., Лыршиков С.Ю., Альтшулер Г.Н. Константы равновесия сорбции пиридинкарбоновых кислот из водных растворов сульфокатионитами типа DOWEX 50. *Журн. прикл. химии*. 2022;95(8):1059–1067.
20. Bonner O.D., Smith L.L. The Effect of Temperature on Ion-exchange Equilibria. I. The Sodium–Hydrogen and Cupric–Hydrogen Exchanges. *J. Phys. Chem.* 1957;61(12): 1614–1617. <https://doi.org/10.1021/j150558a009>
13. Altshuler G.N., Shkurenko G.Yu., Nekrasov V.N., Altshuler O.G. Sorption of nicotinic and isonicotinic acids by Ag-containing sulfocationite KU-2–4. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2022;96(7): 1535–1540. <https://doi.org/10.1134/S0036024422070032>
[Original Russian Text: Altshuler G.N., Shkurenko G.Yu., Nekrasov V.N., Altshuler O.G. Sorption of nicotinic and isonicotinic acids by Ag-containing sulfocationite KU-2–4. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 2022;96(7):1062–1067 (in Russ.).]
14. Tamer O., Avci D., Atalay Y. Synthesis, X-ray structure, spectroscopic characterization and nonlinear optical properties of Nickel (II) complex with picolinate: A combined experimental and theoretical study. *J. Mol. Struct.* 2015;1098(15):12–20. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.05.035>
15. Koczon P., Dobrowolski J.Cz., Lewandowski W., Mazurek A.P. Experimental and theoretical IR and Raman spectra of picolinic, nicotinic and isonicotinic acids. *J. Mol. Struct.* 2003;655(1): 89–95. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(03\)00247-3](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00247-3)
16. Smith A. *Applied IR Spectroscopy: Fundamentals, Techniques, Analytical problem-solving*: transl. from Engl. Moscow: Mir; 1982. P. 301–308 (in Russ.).
[Smith A. *Applied IR Spectroscopy: Fundamentals, Techniques, Analytical problem-solving*. New York/Chichester/Brisbane/Toronto: John Wiley & Sons; 1979. 336 p.]
17. Nakanishi K. *Infrared Absorption Spectroscopy*: transl. from Engl. Moscow: Mir; 1965. P. 51–54 (in Russ.).
[Nakanishi K. *Infrared Absorption Spectroscopy*. San Francisco: Holden-Day; 1962. 216 p.]
18. Rajhi Y., Ju Y.-H., Angkawijaya A.E., Fazary A.E. Complex formation equilibria and molecular structure of divalent metal ions–vitamin B3–glycine oligopeptides systems. *J. Solution Chem.* 2013;42(12):2409–2442. <https://doi.org/10.1007/s10953-013-0116-5>
19. Ostapova E.V., Lyrshchikov S.Yu., Altshuler G.N. Equilibrium constants of pyridinecarboxylic acids sorption from aqueous solutions by DOWEX 50 cation exchangers. *Russ. J. Appl. Chem.* 2022;95(8):1223–1231. <https://doi.org/10.1134/S1070427222080195>
[Original Russian Text: Ostapova E.V., Lyrshchikov S.Yu., Altshuler G.N. Equilibrium constants of pyridinecarboxylic acids sorption from aqueous solutions by DOWEX 50 cation exchangers. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 2022;95(8):1059–1067 (in Russ.).]
20. Bonner O.D., Smith L.L. The Effect of Temperature on Ion-exchange Equilibria. I. The Sodium–Hydrogen and Cupric–Hydrogen Exchanges. *J. Phys. Chem.* 1957;61(12): 1614–1617. <https://doi.org/10.1021/j150558a009>

Об авторах

Альтшулер Генрих Наумович, д.х.н., профессор, главный научный сотрудник, ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук» (650000, Россия, г. Кемерово, пр-т Советский, д. 18). E-mail: altshulerh@gmail.com. Scopus Author ID 7003773015, 7006601157, ResearcherID B-5132-2014, <https://orcid.org/0000-0003-1733-7649>

Некрасов Владимир Николаевич, аспирант, ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук» (650000, Россия, г. Кемерово, пр-т Советский, д. 18). E-mail: graybadwolf@gmail.com. Scopus Author ID 57240889000, <https://orcid.org/0000-0002-8479-1529>

Лыршиков Сергей Юрьевич, к.х.н., научный сотрудник, ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук» (650000, Россия, г. Кемерово, пр-т Советский, д. 18). E-mail: serstud@mail.ru. Scopus Author ID 54879375200, ResearcherID B-2673-2014, <https://orcid.org/0000-0002-4570-7160>

Альтшулер Ольга Генриховна, д.х.н., научный сотрудник, ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук» (650000, Россия, г. Кемерово, пр-т Советский, д. 18). E-mail: alt_og@bk.ru. Scopus Author ID 6507108263, ResearcherID B-5223-2014, <https://orcid.org/0000-0001-7035-673X>

About the authors

Heinrich N. Altshuler, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Chief Researcher, The Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (18, Sovetskii pr., Kemerovo, 650000, Russia). E-mail: altshulerh@gmail.com. Scopus Author ID 7003773015, 7006601157, ResearcherID B-5132-2014, <https://orcid.org/0000-0003-1733-7649>

Vladimir N. Nekrasov, Postgraduate Student, The Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (18, Sovetskii pr., Kemerovo, 650000, Russia). E-mail: graybadwolf@gmail.com. Scopus Author ID 57240889000, <https://orcid.org/0000-0002-8479-1529>

Sergey Yu. Lyrshchikov, Cand. Sci. (Chem.), Researcher, The Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (18, Sovetskii pr., Kemerovo, 650000, Russia). E-mail: serstud@mail.ru. Scopus Author ID 54879375200, ResearcherID B-2673-2014, <https://orcid.org/0000-0002-4570-7160>

Olga H. Altshuler, Dr. Sci. (Chem.), Researcher, The Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (18, Sovetskii pr., Kemerovo, 650000, Russia). E-mail: alt_og@bk.ru. Scopus Author ID 6507108263, ResearcherID B-5223-2014, <https://orcid.org/0000-0001-7035-673X>

УДК 66.048.625

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-17-27>



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Влияние глубоко эвтектического растворителя глюкоза–лимонная кислота на парожидкостное равновесие водного раствора этанола

А.В. Клинов, А.Р. Хайруллина ✉

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015
Республика Татарстан, Россия

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

Аннотация

Цели. Исследовать влияние глубоко эвтектического растворителя (ГЭР) на основе глюкозы и лимонной кислоты на парожидкостное равновесие водного раствора этанола.

Методы. Для качественного и количественного анализа условий парожидкостного равновесия в трехкомпонентной смеси этанол–вода–ГЭР использовались метод открытого испарения и измерение *TP_{xy}* данных в эбулиометре Свентославского. Так как летучесть ГЭР пренебрежимо мала по сравнению с летучестью воды и этанола, состав паровой фазы измерялся титрованием по методу Карла Фишера. Моделирование условий фазового парожидкостного равновесия проводилось на основе модели UNIFAC.

Результаты. Методом открытого испарения получены линии остаточных концентраций в смеси этанол–вода–ГЭР при разных концентрациях ГЭР и различном составе ГЭР (глюкоза–лимонная кислота). Получены *TP_{xy}* данные при добавлении 30 мас. % ГЭР к водному раствору этанола при атмосферном давлении. Проведенные исследования показали, что ГЭР на основе глюкозы и лимонной кислоты оказывает существенное влияние на относительную летучесть этанола в водном растворе, что приводит к исчезновению азеотропной точки. Это влияние связано только с наличием глюкозы. Лимонная кислота не изменяет состава равновесных фаз, но позволяет увеличить растворимость глюкозы в водных растворах этанола. Это особенно важно при высоких концентрациях этанола, так как глюкоза плохо растворима в этаноле.

Выводы. Добавление ГЭР на основе глюкозы и лимонной кислоты к водному раствору этанола приводит к исчезновению азеотропной точки. Это позволяет рассматривать данный ГЭР в качестве перспективного экстрактивного агента для извлечения этанола из водных растворов с помощью экстрактивной ректификации. Моделирование условий парожидкостного равновесия в системе этанол–вода–ГЭР с использованием модели UNIFAC показали удовлетворительную точность. Ошибка расчетных данных возрастает с увеличением концентрации глюкозы, однако остается приемлемой для практического использования.

Ключевые слова

парожидкостное равновесие, глюкоза, лимонная кислота, этанол–вода, растворимость глюкозы

Поступила: 03.07.2023

Доработана: 17.10.2023

Принята в печать: 19.01.2024

Для цитирования

Клинов А.В., Хайруллина А.Р. Влияние глубоко эвтектического растворителя глюкоза–лимонная кислота на парожидкостное равновесие водного раствора этанола. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(1):17–27. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-17-27>

RESEARCH ARTICLE

Effect of glucose–citric acid deep eutectic solvent on the vapor–liquid equilibrium of an aqueous ethanol solution

Alexander V. Klinov, Alina R. Khairullina ✉

Kazan National Research Technological University, Kazan, 420015 Republic of Tatarstan, Russia

✉ Corresponding author, e-mail: khalina@kstu.ru

Abstract

Objectives. To study the effect of a deep eutectic solvent (DES) based on glucose and citric acid on the vapor–liquid equilibrium of an aqueous solution of ethanol.

Methods. A qualitative and quantitative analysis of the conditions of vapor–liquid equilibrium in an ethanol–water–DES ternary mixture was performed based on the open evaporation method and the measurement of TP_{xy} data using a Świątosławski ebulliometer. Since the volatility of the DES is negligible in comparison with that of water and ethanol, the composition of the vapor phase was measured by means of Karl Fischer titration. The conditions of vapor–liquid phase equilibrium were modeled using the UNIFAC model.

Results. The open evaporation method was used to determine the curves of residual concentrations for the ethanol–water–DES mixture at various DES concentrations and compositions (glucose–citric acid ratios). TP_{xy} data was obtained for the mixture produced by adding 30 wt % DES to an aqueous solution of ethanol at atmospheric pressure. Studies show that DES based on glucose and citric acid has a significant effect on the relative volatility of ethanol in aqueous solution, leading to the disappearance of the azeotropic point. This effect is due to only the presence of glucose. Citric acid does not change the composition of the equilibrium phases, but rather increases the solubility of glucose in aqueous ethanol solutions. This is especially important at high ethanol concentrations, since glucose is poorly soluble in ethanol.

Conclusions. Addition of DES based on glucose and citric acid to an aqueous solution of ethanol leads to the disappearance of the azeotropic point. DES can thus be considered as a promising entrainer for extracting ethanol from aqueous solutions using extractive distillation. Modeling of the conditions of vapor–liquid equilibrium in the ethanol–water–DES system using the UNIFAC model showed a satisfactory level of accuracy. The error in the calculated data increases with increasing the glucose concentration, while remaining acceptable for practical use.

Keywords

vapor–liquid equilibrium, glucose, citric acid, ethanol–water mixture, glucose solubility

Submitted: 03.07.2023

Revised: 17.10.2023

Accepted: 19.01.2024

For citation

Klinov A.V., Khairullina A.R. Effect of glucose–citric acid deep eutectic solvent on the vapor–liquid equilibrium of an aqueous ethanol solution. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(1):17–27. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-17-27>

ВВЕДЕНИЕ

Этанол является важным органическим растворителем, который применяется во многих отраслях промышленности: в качестве сырья при синтезе эфиров, растворителя в лакокрасочной промышленности, в производстве товаров бытовой химии, лекарств, пищевых продуктов. Так же этанол является одним из наиболее часто используемых компонентов биотоплива [1–3]. В промышленных технологиях этанол нередко присутствует в смесях с водой, которые являются азеотропными. В связи с этим возникает

проблема разделения этих смесей на индивидуальные вещества.

Разделение азеотропных смесей является важной задачей для многих технологических процессов. Для ее решения используются различные методы, включая дистилляцию под избыточным давлением или вакуумом, специальные методы перегонки (азеотропная и экстрактивная ректификация)¹ [4], мембранные и экстракционные процессы. В настоящее время в промышленных технологиях в основном используются различные

¹ Hilmen E.K. *Separation of Azeotropic Mixtures: Tools for Analysis and Studies on Batch Distillation Operation*. PhD Thesis. Norwegian Univ. of Science and Technology; 2000. 288 p.

методы перегонки. Так, например, в процессе экстрактивной ректификации к разделяемой смеси добавляется дополнительный компонент, экстрактивный агент, который изменяет относительную летучесть компонентов смеси при взаимодействии с ними. Подбор оптимального экстрактивного агента с экономической и экологической точек зрения является важным этапом разработки данной технологии [5].

На сегодняшний день существует четыре класса экстрактивных агентов для разделения смеси этанол–вода: органические растворители, твердые соли, смеси органических растворителей с твердыми солями, ионные жидкости (ИЖ). Органические растворители, используемые в качестве экстрактивных агентов, могут оставаться в получаемом этаноле, тем самым загрязняя его. ИЖ являются более экологически безопасными (зелеными) растворителями и многообещающей альтернативой традиционным органическим растворителям [6]. Недостатком ИЖ является сложность синтеза и выделения целевого компонента требуемой чистоты, что определяет высокую стоимость продукта. Поэтому поиск альтернативных растворителей для разделения азеотропных смесей является актуальной задачей. В настоящее время начались исследования по использованию в качестве экстрактивных агентов глубоко эвтектических растворителей (ГЭР). ГЭР представляют собой новый класс экологически чистых растворителей, которые обладают многими свойствами, аналогичными ИЖ [7, 8]. Основными преимуществами ГЭР по сравнению с ИЖ являются простота получения и как следствие низкая стоимость, а также возможность варьировать физико-химические свойства в зависимости от природы компонентов, их молярного соотношения и содержания воды. ГЭР имеют практически нулевое давление пара и представляют собой вязкие жидкости. Повышая температуру или добавляя небольшое количество воды, вязкость ГЭР можно значительно снизить [9–11].

ГЭР получают смешиванием двух или более компонентов, среди которых одни выступают в качестве донора водородной связи другие в качестве акцептора водородной связи. В результате образуется эвтектическая смесь, температура плавления которой ниже, чем температуры плавления чистых компонентов [9, 10]. Эвтектическая точка смеси представляет собой молярное соотношение компонентов смеси, при котором наблюдается самая низкая температура плавления². Ярким примером эвтектической смеси является комбинация хлорида холина и мочевины, которые при комнатной температуре

являются твердыми веществами, но при их смешивании в определенной пропорции образуют жидкий раствор [12].

В данной работе исследовалось использование глюкозосодержащих смесей как ГЭР для разделения водно-спиртовой смеси этанол–вода.

Глюкоза, или декстроза (D-глюкоза), $C_6H_{12}O_6$ — органическое соединение, моносахарид, один из самых распространенных источников энергии в живых организмах, служит представителем C_6 -сахаров, содержащим шесть атомов углерода, альдегидную группу и пять гидроксильных групп [13]. Большое количество гидроксильных групп должно приводить к значительному влиянию глюкозы на относительную летучесть компонентов смеси этанол–вода. Это дает основание рассматривать глюкозу как эффективный разделяющий агент для экстрактивной ректификации смеси этанол–вода. В то же время глюкоза при нормальных условиях находится в твердом состоянии и слабо растворяется в этаноле. Эти обстоятельства ограничивают возможность использования глюкозы в качестве разделяющего агента. Цель настоящей работы — показать, что использование свойств глюкозы как разделяющего агента азеотропной смеси этанол–вода возможно в ее ГЭР с лимонной кислотой (ЛК).

СИНТЕЗ ГЭР ИЗ ГЛЮКОЗЫ С ЛК

Для приготовления ГЭР моногидрат глюкозы (*ЛенРеактив*, Россия) с содержанием воды 9.12 мас. % смешивали с моногидратом ЛК (*ЛенРеактив*, Россия) с содержанием воды 8.34 мас. % в круглодонной колбе, которая помещалась в термостатированную среду силиконового масла (*Solins*, Россия) и непрерывно вращалась. Процесс перемешивания осуществлялся в течение 2 ч до образования однородной жидкости желтого цвета [14]. Температура термостатированной среды поддерживалась от 85–95°C в зависимости от соотношения компонентов. Исследования показали, что ГЭР в жидкофазном состоянии образуется при разных молярных соотношениях компонентов. В наших экспериментах компоненты (глюкоза–ЛК) смешивались в молярных соотношениях 0.25 : 0.75; 1 : 1; 0.75 : 0.25; 0.90 : 0.10. Для всех соотношений наблюдалось жидкофазное состояние после смешения. Так как смешивались моногидраты, содержание воды в образующемся ГЭР составляло порядка 9 мас. %. Попытка удаления воды из смеси путем ее испарения под вакуумом привела к карамелизации.

Синтезированный ГЭР хранился в стеклянных бутылках в эксикаторе.

² Harris R.C. *Physical Properties of Alcohol Based Deep Eutectic Solvents*. PhD Thesis. University of Leicester; 2009. 188 p.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для оценки влияния смеси ГЭР на относительную летучесть этанола в растворах необходимы данные по фазовому парожидкостному равновесию (ПЖР) в трехкомпонентной системе этанол–вода–ГЭР. Для изучения ПЖР использовались метод открытого испарения и измерение $TPxy^3$ данных в эбулиометре Светославского [15]. Метод открытого испарения в сравнении с другими методами измерения равновесия является менее трудоемким и достаточно быстро позволяет качественно и количественно оценить влияние добавления растворителей на условия фазового равновесия в азеотропной смеси в определенном интервале концентраций [16]. Подробно экспериментальная установка и методика проведения эксперимента описаны в [17–19]. По результатам эксперимента рассчитывалась зависимость изменения состава кипящей смеси x от ее массы L (линия остаточной концентрации [19]) согласно уравнению материального баланса:

$$x_i = \frac{\left(L_0 - \sum_{k=1}^{i-1} D_k \right) x_{i-1} + D_i y_i}{L_0 - \sum_{k=1}^i D_k} = \frac{\left(1 - \sum_{k=1}^{i-1} e_k \right) x_{i-1} + e_i y_i}{1 - \sum_{k=1}^i e_k}, \quad i = 1 \dots n, \quad (1)$$

где L_0 и x_0 ($x_0 = x_{i-1}$, при $I = 1$) — начальные масса смеси и ее состав (массовые доли), D_i , D_k — массы i -й и k -й проб дистиллята, y_i — состав дистиллята (массовые доли), n — количество отобранных проб дистиллята, $e_i = \frac{D_i}{L_0}$, $e_k = \frac{D_k}{L_0}$ — относительные массы i -й и k -й проб дистиллята.

Поскольку летучестью ГЭР можно пренебречь, то в дистилляте будут находиться только летучие компоненты, в нашем случае это этанол и вода. Поэтому для удобства анализа результатов за x и L принимались массовая доля этанола в смеси и масса кипящей смеси без учета ГЭР.

Для измерения $TPxy$ данных в смеси с ГЭР использовался эбулиометр Светославского (*Химлаборприбор*, Россия) [15]. Схема установки представлена на рис. 1. Температуру измеряли электронным термометром ЛТ-300-Н (*Термекс*, Россия) с погрешностью $\pm 0.05^\circ\text{C}$. Термометр устанавливался в карман 3, заполненный электрокорундом. Исходную смесь заливали в куб 1

через холодильник 5. Испытываемую смесь нагревали гибким электронагревателем, установленным на внешней поверхности куба 1. Смесь доводили до кипения и выдерживали в течение 2.5 ч для установления равновесия системы, одновременно отбирали пробы паровой фазы для уточнения состава дистиллята 6, пробы жидкой фазы для уточнения состава кипящей смеси со дна переливной трубки 7.

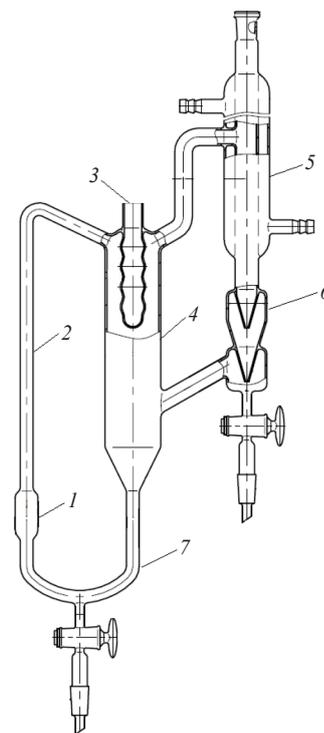


Рис. 1. Эбулиометр Светославского: (1) куб; (2) насос Коттреля; (3) карман для термометра; (4) сепарационное пространство; (5) холодильник; (6) счетчик капель; (7) переточная труба [15]

Fig. 1. Świętosławski ebullioscope: (1) boiler, (2) Cottrell pump, (3) thermometer pocket, (4) separation space, (5) condenser, (6) drop counter, and (7) overflow tube [15]

Достоверность результатов, полученных на данной экспериментальной установке, проверена путем сравнения $TPxy$ данных для бинарной системы этанол–вода при атмосферном давлении 760 мм.рт.ст. с экспериментальными результатами из литературных источников в работе [17].

Содержание воды в исходных реагентах и в отобранных пробах дистиллята и куба определялось на волюметрическом титраторе V20 Compact Karl Fischer Volumetric (*MettlerToledo*, США) по методу Карла Фишера (с относительной погрешностью измерения $\pm 3\%$).

³ T — температура, P — давление, x — концентрация легколетучего компонента в жидкой фазе, и y — концентрация легколетучего компонента в паровой фазе. / T is temperature, P is pressure, x is the concentration of the volatile component in the liquid phase, and y is the concentration of the volatile component in the vapor phase.

МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФАЗОВОГО ПЖР

Математически процесс открытого испарения бинарной смеси описывается дифференциальным уравнением:

$$(\bar{e} - 1) \frac{d\bar{x}}{d\bar{e}} = \bar{y}^*(\bar{x}) - \bar{x}, \quad (2)$$

где \bar{x} ⁴ и \bar{y}^* — состав жидкости и равновесный ему состав пара в мольных долях, \bar{e} — мольная доля отгона. Условие ПЖР при умеренных давлениях имеет вид:

$$\bar{y}^* = \frac{P^S(T)\bar{x}\gamma(x,T)}{P}, \quad (3)$$

здесь P^S и γ — давление насыщенных паров чистого компонента и его коэффициент активности в смеси, P — давление в системе.

Решение уравнения (2) вместе с моделью равновесия $\bar{y}^* = f(\bar{x}, T, P)$ позволяет рассчитать кривые остаточных концентраций, экспериментально определяемые по уравнению (1).

Равновесное распределение компонентов между паровой и жидкой фазой часто характеризуют величиной относительной летучести:

$$\alpha = \frac{\bar{y}(1 - \bar{x})}{\bar{x}(1 - \bar{y})}. \quad (4)$$

Если считать, что $\alpha = \text{const}$, что допустимо, если в процессе открытого испарения изменение концентраций в жидкой фазе происходит в небольшом диапазоне, то условие равновесия (3) преобразуется к виду:

$$\bar{y}^* = \frac{\alpha\bar{x}}{1 + (\alpha - 1)\bar{x}}. \quad (5)$$

Подставляя условие (5) в уравнение (2), получим следующее решение:

$$\bar{e} = 1 - \left[\frac{\bar{x}}{\bar{x}_0} \left(\frac{1 - \bar{x}_0}{1 - \bar{x}} \right)^\alpha \right]^{\frac{1}{\alpha - 1}}, \quad (6)$$

здесь \bar{x}_0 — состав исходной смеси.

По сопоставлению решения уравнения (6) с экспериментальными данными линий остаточных концентраций (1) были определены значения относительной летучести этанола и воды при добавлении

определенного количества ГЭР. Таким образом, по результатам метода открытого испарения можно количественно оценить влияние ГЭР на относительную летучесть компонентов разделяемой смеси. Для такого сопоставления в уравнении (6) необходимо выполнить перевод мольных концентраций в массовые и учесть, что $\bar{e} = e \frac{M(\bar{x})}{M(\bar{x}_0)}$, M — молекулярная масса смеси.

Для моделирования ТРху условий фазового равновесия в трехкомпонентной системе этанол–вода–ГЭР использовалась модель UNIFAC⁵ [20]. В этом случае коэффициенты активности рассчитываются по параметрам групповых составляющих молекул смеси.

В рамках модели UNIFAC молекулы веществ разделяются на групповые составляющие. Логарифм коэффициента активности компонента i $\ln \gamma_i$, представляет сумму комбинаторной составляющей $\ln \gamma_i^C$, обусловленной различиями в размерах молекул, и остаточной составляющей $\ln \gamma_i^R$, связанной с различиями в энергиях межмолекулярных взаимодействий:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R. \quad (7)$$

Для определения комбинаторного вклада в коэффициент активности требуется внести данные по параметрам группового объема R и групповой поверхности Q , которые связаны со значениями Ван-дер-Ваальсовского группового объема V_k и площадью поверхности A_k функциональной группы k (van der Waals group volume and surface areas) [20, 21]:

$$R_k = \frac{V_k}{15.17}, \quad (8)$$

$$Q_k = \frac{A_k}{2.5 \cdot 10^9}. \quad (9)$$

Остаточная (энергетическая) часть коэффициента активности в групповых моделях представляется суммой вкладов групп, которые характеризуются параметром группового взаимодействия a_{mn} :

$$\Psi_{mn} = \exp\left(\frac{-a_{mn}}{T}\right), \quad (10)$$

где a_{mn} — энергетический групповой параметр, показывающий меру различия в энергиях взаимодействия групп n - m и m - n . Для каждого взаимодействия группа-группа используется два параметра a_{mn} , a_{nm} .

⁴ В статье мы придерживались обозначений: строчная переменная с чертой – это мольные доли, строчная без черты – массовые доли. / In this article, a lowercase variable with an overline is mole fraction, a lowercase variable without an overline is mass fraction.

⁵ UNIFAC – UNIQUAC (**u**niversal **q**uasichemical) Functional-group Activity Coefficients – полуэмпирическая система для прогнозирования неэлектролитной активности в неидеальных смесях. / UNIFAC stands for UNIQUAC (**u**niversal **q**uasichemical) Functional-group Activity Coefficients, a semi-empirical system for the prediction of nonelectrolyte activity in nonideal mixtures.

В модели UNIFAC различают основные группы и подгруппы. Подгруппы основной группы энергетически идентичны, то есть они имеют одни и те же энергетические параметры взаимодействия с другими группами и различаются только геометрическими характеристиками. Например, в одну основную группу CH_2 включаются подгруппы CH_3 , CH_2 , CH , C алифатических углеводородов и так далее.

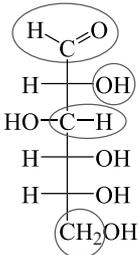
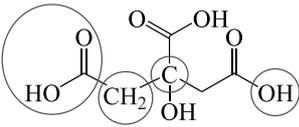
В рамках модели UNIFAC для молекул воды и различных спиртов такое разбиение уже предложено [20]. Разбиения молекул глюкозы и ЛК (табл. 1) взяты из наиболее полной базы данных по параметрам группового взаимодействия для модели UNIFAC в виде UNIFAC Matrix 2020, представленной в Dortmund Data Bank⁶. Таким образом, глюкоза состоит из следующих подгрупп: CH_2 -2; C -1; OH -1; COOH -3. ЛК состоит из подгрупп: CH_2 -1;

CH -4; OH -5; CHO -1. Параметры взаимодействия групп приведены ниже в табл. 1.

Адекватность модели UNIFAC с параметрами из табл. 1 проверялась сравнением рассчитанных и имеющихся экспериментальных данных. Для смеси этанол–вода удовлетворительная точностью была показана в работе [17]. Для водных растворов глюкозы и ЛК на рис. 2 представлены рассчитанные и экспериментальные [22–24] концентрационные зависимости температур кипения. Средняя ошибка для смеси глюкоза–вода составила 0.35%, а для смеси ЛК–вода 5.2%, что говорит об удовлетворительной точности. Кроме того, на рис. 3 и рис. 4 приводятся рассчитанные по уравнению (2) экспериментальные кривые остаточных концентраций для смеси этанол–вода–ГЭР, совпадение которых так же является удовлетворительным.

Таблица 1. Параметры взаимодействия групп a_{mn} , К

Table 1. Group interaction parameters a_{mn} , K

Вещество Substance	Формула Formula
D-глюкоза D-Glucose	
ЛК Citric acid (CA)	
Этанол Ethanol	
Вода Water	
$n \backslash m$	CH_2 COOH CHO OH H_2O
CH_2	– 315.3 505.7 156.4 300
COOH	663.5 – 497.5 199 –14.09
CHO	677 –165.5 – –203.6 –116
OH	986.5 –151 529 – –229.1
H_2O	1318 –66.17 480.8 353.5 –

Примечание: n и m – параметры взаимодействия между группами.

Note: n and m are group interaction parameters.

⁶ <https://www.ddbst.com/ddb-search.html>. Дата обращения 03.07.2023. / Accessed July 03, 2023.

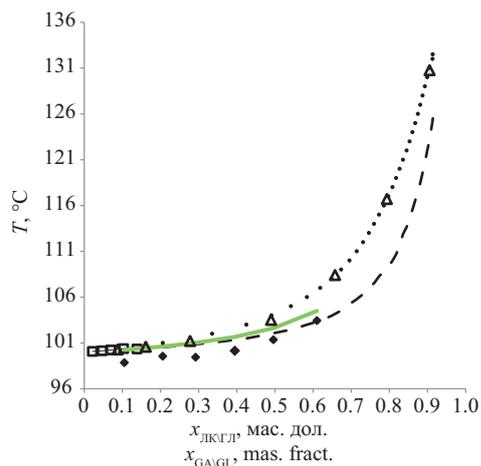


Рис. 2. Температуры кипения водных растворов глюкозы и ЛК. Глюкоза–вода ($P = 93.6$ кПа): непрерывная линия — расчет по модели UNIFAC, ромб — экспериментальные данные [22]; ЛК–вода ($P = 101.3$ кПа): пунктирная линия — расчет по модели UNIFAC, экспериментальные данные: точки, квадраты — [23], треугольники — [24].

Fig. 2. Boiling points of aqueous solutions of glucose and citric acid (CA). Glucose–water system ($P = 93.6$ kPa). The solid line represents the results of calculation using the UNIFAC model. The diamonds represent the experimental data [22]. CA–water system ($P = 101.3$ kPa). The dotted line represents the results of calculation using the UNIFAC model. The experimental data is represented by the bullets, squares [23], and triangles [24].

Растворимости компонентов ГЭР в водных растворах этанола

В работах [25, 26] приведена растворимость глюкозы в воде, этаноле и в их растворах в зависимости от температуры. Растворимость глюкозы в воде линейно возрастает с повышением температуры, независимо от концентрации этанола. Однако эта растворимость снижается при увеличении концентрации этанола. Например, растворимость глюкозы в воде при 60°C составляет 74.1 г глюкозы/100 г смеси, а в водном растворе этанола 80 мас. % при той же температуре — 36.2 г глюкозы/100 г смеси, при 20°C — 4.2 г глюкозы/100 г смеси [25].

Такая низкая растворимость глюкозы в этаноле не позволяет использовать ее в чистом виде для разбивания азеотропа смеси этанол–вода.

В данной работе была сделана оценка изменения растворимости глюкозы в водном растворе этанола в виде ГЭР при разном соотношении с ЛК при 20°C . Исследования проводились для двух концентраций этанола в воде 80 и 70 мас. %. Были приготовлены растворы с заданной концентрацией этанола и различным содержанием глюкозы при растворении ГЭР в мольном соотношении глюкозы к ЛК 50 : 50; 75 : 25; 90 : 10. Концентрация глюкозы изменялась с некоторым шагом от концентрации растворимости

чистой глюкозы до превышающей ее в пять раз. Например, для 80 мас. % водного раствора этанола были приготовлены растворы с концентрацией глюкозы 4, 8, 12, 16 и 20 мас. %. Далее приготовленные растворы нагревали до 60°C в герметичных емкостях с использованием магнитной мешалки. Контроль температуры осуществлялся термодатчиком. После полного растворения растворы остужали до температуры 20°C и оставляли на несколько суток. Растворимость определяли по наличию или отсутствию белой кристаллической фазы в растворах. В результате исследований выявлено, что использование глюкозы в виде ГЭР совместно с ЛК позволяет увеличить ее растворимость примерно в три раза. Влияние количества ЛК было выявлено только для ГЭР 90 : 10 (10 мол. % ЛК). В этом случае отмечается двукратное увеличение растворимости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку ГЭР состоит из двух компонентов, один из которых (ЛК) хорошо растворяется в смеси этанол–вода, было исследовано влияние ЛК на ПЖР этой смеси. Полученные экспериментальные результаты по методу открытого испарения (рис. 3) и измеренные составы равновесных фаз на эбулиометре показывают незначительное влияние ЛК на относительную летучесть компонентов смеси этанол–вода. На рис. 3 видно, что линии остаточных концентраций при добавлении к водному раствору этанола моногидрата ЛК 60 мас. % и в ее отсутствии совпадают.

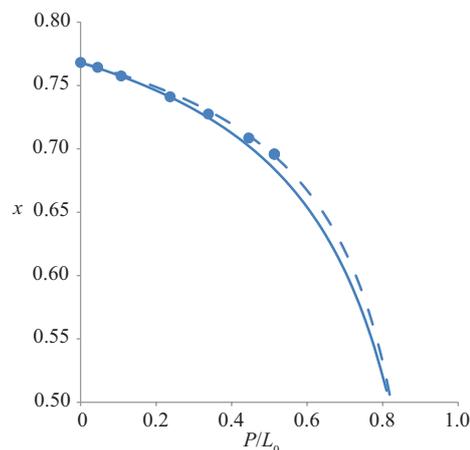


Рис. 3. Линии остаточных концентраций смеси этанол–вода при добавлении смеси ЛК 60 мас. %. P — масса i -й порции дистиллята P_i ; L_0 — начальная масса смеси. Точки — экспериментальные данные, линия — расчет по модели UNIFAC, пунктирная линия — без учета ЛК

Fig. 3. Curves of residual concentrations of an ethanol–water mixture after adding 60 wt % CA. P is the mass of the i th portion of the distillate P_i ; L_0 is the initial mass of the mixture. The points represent experimental data; the solid line, the results of calculation using the UNIFAC model; and the dotted line, the results of calculation without CA

Рассчитанные по формуле (2) и модели UNIFAC линии остаточных концентраций тоже предсказывают незначительное, хотя и немного большее по сравнению с экспериментальными данными, влияние ЛК на летучесть воды и этанола.

Далее было изучено влияние ГЭР на относительную летучесть этанола в водном растворе. На рис. 4 показано влияние ГЭР при добавлении ее в количестве 60 мас. % при различном содержании глюкозы и ЛК.

По поведению линий остаточных концентраций видно, что добавление ГЭР (рис. 4) увеличивает относительную летучесть этанола, что приводит к его более быстрому истощению в кубе вследствие исчезновения азеотропной точки. Увеличение концентрации глюкозы в смеси приводит к увеличению относительной летучести этанола. Рассчитанные путем сравнения формул (6) и (1) относительные летучести представлены в табл. 2. По сравнению с бинарной смесью этанол–вода добавление ГЭР увеличивает летучесть почти до 2 раз.

Таблица 2. Относительная летучесть этанола в водном растворе при добавлении ГЭР

Table 2. Relative volatility of ethanol in an aqueous solution with the addition of DES

Соотношение глюкоза : ЛК Glucose : CA ratio	α
0 : 1	2.0
25 : 75	2.6
50 : 50	2.9
75 : 25	3.0
90 : 10	3.7

Примечание: α — относительная летучесть определенная по уравнению (4).

Note: α is the relative volatility determined using Eq. (4).

На рис. 4 так же представлены расчетные по уравнению (6) и модели UNIFAC линии остаточных концентраций. Расхождение с экспериментальными данными увеличивается с увеличением концентрации

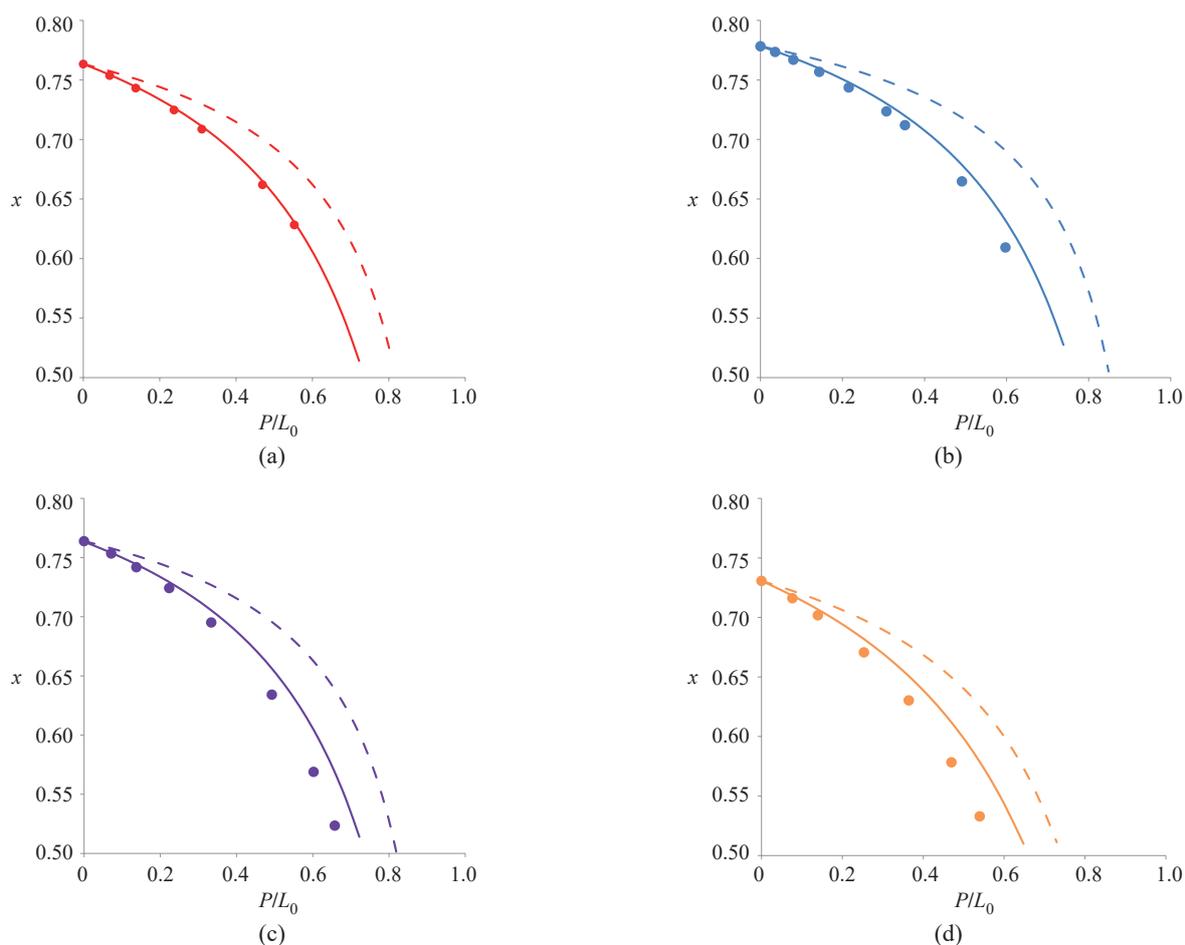


Рис. 4. Линии остаточных концентраций получены для смеси этанол–вода при добавлении 60 мас. % ГЭР в разном соотношении глюкоза : ЛК, мол. %: (а) 25 : 75, (b) 50 : 50, (с) 75 : 25, (d) 90 : 10. Точки — экспериментальные данные, линия — расчет по модели UNIFAC, пунктирная линия — без учета ГЭР

Fig. 4. Curves of residual concentrations of an ethanol–water mixture after adding 60 wt % DES at various ratios of glucose and CA, mol %: (a) 25 : 75, (b) 50 : 50, (c) 75 : 25, and (d) 90 : 10. The points represent experimental data; the solid line, the results of calculation using the UNIFAC model; and the dotted line, the results of calculation without the DES

глюкозы. Так как модель UNIFAC удовлетворительно описывает ПЖР в водных растворах глюкозы (рис. 4), расхождение скорее всего связано с погрешностью описания энергии взаимодействия этанола с глюкозой.

В работе были получены TP_{xy} данные в системе этанол–вода. При добавлении в систему 30 мас. % ГЭР в мольном соотношении глюкоза/ЛК = 50 : 50 (рис. 5, рис. 6 и табл. 3) наблюдается исчезновение азеотропной точки. При этом заметное

влияние на равновесные составы фаз происходит в концентрационной области, когда содержание этанола больше 50%. Расчетные TP_{xy} зависимости на основе модели UNIFAC показывают удовлетворительную точность. Также на рис. 6 показаны составы равновесных фаз при добавлении 30 мас. % ЛК, которые совпадают с данными в ее отсутствии, что подтверждает сделанный ранее вывод о слабом влиянии ЛК на относительные летучести компонентов в смеси этанол–вода.

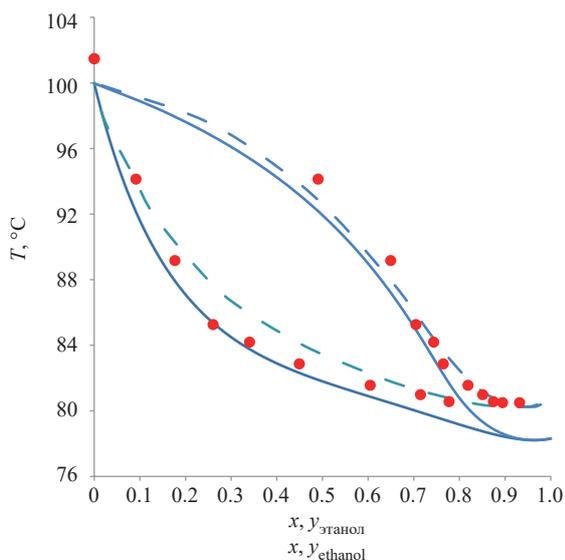


Рис. 5. Фазовая диаграмма для тройной смеси этанол–вода–ГЭР при атмосферном давлении 760 мм. рт. ст. Сплошная линия — бинарная смесь этанол–вода, точки — экспериментальные данные, пунктирная линия — расчет по модели UNIFAC (30 мас. % ГЭР)

Fig. 5. Phase diagram of the ethanol–water–DES ternary mixture at an atmospheric pressure of 760 mm Hg. The solid line represents the data on the ethanol–water binary mixture; the points, experimental data; and the dotted line, the results of calculation using the UNIFAC model (30 wt % DES)

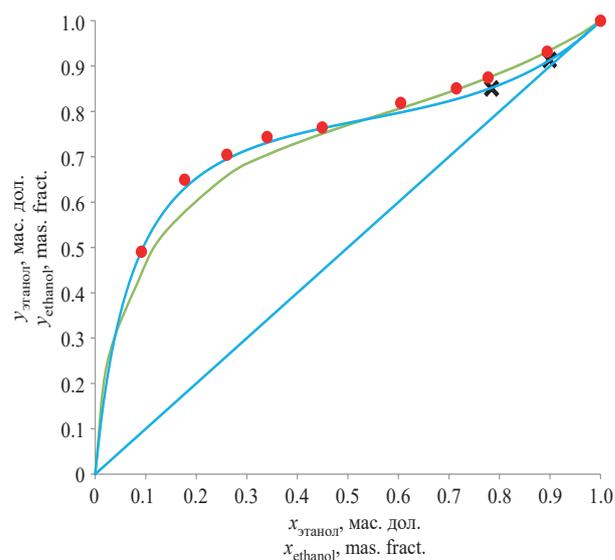


Рис. 6. ПЖР в системе этанол–вода–ГЭР при атмосферном давлении 760 мм. рт. ст. Синяя линия — бинарная смесь, точки — 30 мас. % ГЭР, крестики — 30 мас. % ЛК, зеленая линия — расчет по модели UNIFAC

Fig. 6. Liquid–vapor equilibrium in the ethanol–water–DES system at an atmospheric pressure of 760 mm Hg. The blue line represents the data on the binary mixture; the bullets, on the mixture containing 30 wt % DES; and the crosses, on the mixture containing 30 wt % CA. The green line represents the results of calculation using the UNIFAC model

Таблица 3. Экспериментальные данные

Table 3. Experimental data

$T, ^\circ\text{C}$	$x_{\text{ЭТ}}$ мас. доли Mass fraction x_{ethanol}	$y_{\text{ЭТ}}$ мас. доли Mass fraction y_{ethanol}	α	α (без ГЭР) α (without DES)
80.49	0.8945	0.9315	1.60	1.21
80.55	0.7773	0.8746	1.99	1.66
80.98	0.7145	0.8510	2.28	1.91
81.55	0.6043	0.8189	2.96	2.49
82.86	0.4493	0.7645	3.97	3.81
84.19	0.3401	0.7436	5.62	5.11
85.26	0.2604	0.7046	6.77	6.47
89.17	0.1767	0.6493	8.62	8.54
94.13	0.0913	0.4905	9.57	10.99

Примечание: $x_{\text{ЭТ}}$ — концентрация этанола в жидкой фазе, $y_{\text{ЭТ}}$ — концентрация этанола в паровой фазе.

Note: x_{ethanol} and y_{ethanol} are the ethanol concentrations in the liquid and vapor phases, respectively.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что ГЭР на основе глюкозы и ЛК оказывает существенное влияние на относительную летучесть этанола в водном растворе. Это влияние связано только с наличием глюкозы. ЛК не изменяет состава равновесных фаз, но позволяет увеличить растворимость глюкозы в водных растворах этанола. Это особенно важно при высоких концентрациях этанола, так как глюкоза плохо растворима в этаноле. Для оценки влияния количества ЛК на растворимость глюкозы состав ГЭР варьировался от 25 до 90 мол. % по глюкозе. Однако указанной зависимости в таком концентрационном диапазоне установить не удалось. Скорее всего, она является не сильной.

Полученные ТРху данные при добавлении 30 мас. % ГЭР к водному раствору этанола показали исчезновение азеотропной точки. Это позволяет рассматривать ГЭР на основе глюкозы и ЛК перспективным экстрактивным агентом для извлечения этанола

из водных растворов с экологической и экономической точек зрения. Моделирование экспериментальных данных по ПЖР моделью UNIFAC показывают удовлетворительную согласованность. Ошибка расчетных данных возрастает с увеличением концентрации глюкозы, однако остается приемлемой для практического использования.

Вклад авторов

А.В. Клинов – руководство и научное консультирование, анализ материалов исследований.

А.Р. Хайруллина – проведение исследований, анализ материалов исследований.

Authors' contributions

A.V. Klinov – guidance and scientific advice, analysis of research materials.

A.R. Khairullina – conducting research, analysis of research materials.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Xu K.X. *Handbook of Fine Organic Chemical Raw Materials and Intermediates*, 2nd ed. Beijing, China: Chemical Industry Press; 2002.
- Mahdi T., Ahmad A., Nasef M.M., Ripin A. State-of-the-Art Technologies for Separation of Azeotropic Mixtures. *Sep. Purif. Rev.* 2014;44(4):308–330. <https://doi.org/10.1080/15422119.2014.963607>
- Bajpai P. *Developments in Bioethanol. Green Energy and Technology*. Springer; 2021. 222 p. <https://doi.org/10.1007/978-981-15-8779-5>
- Lei Z., Chen B., Ding Z. *Special Distillation Processes*. Elsevier; 2005. 370 p.
- Laroche L., Andersen H.W., Morari M., Bekiaris N. Homogeneous azeotropic distillation: Comparing entrainers. *The Canadian J. Chem. Eng.* 1991;69(6):1302–1319. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450690611>
- Pereiro A.B., Araújo J.M.M., Esperança J.M.S.S., Marrucho I.M., Rebelo L.P.N. Ionic liquids in separations of azeotropic systems – A review. *J. Chem. Thermodyn.* 2012;46:2–28. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.05.026>
- Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chem. Commun.* 2002;(1):70–71. <https://doi.org/10.1039/B210714G>
- Abbott A.P., Boothby D., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 2004;126(29):9142–9147. <https://doi.org/10.1021/ja048266j>
- Neubauer M., Wallek N., Lux S. Deep eutectic solvents as entrainers in extractive distillation – A review. *Chem. Eng. Res. Des.* 2022;184:402–418. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.06.019>
- Hansen B.B., Spittle S., Chen B., Poe D., Zhang Y., Klein J.M., et al. Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications. *Chem. Rev.* 2021;121(3):1232–1285. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00385>
- Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chem. Rev.* 2014;114(21):11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>
- Paiva A., Craveiro R., Aroso I., Martins M., Reis R.L., Duarte A.R.C. Natural deep eutectic solvents – solvents for the 21st century. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2014;2(5):1063–1071. <https://doi.org/10.1021/sc500096j>
- Степаненко Б.Н., Городецкий В.К., Ковалев П.В. (фарм.). Глюкоза. В кн.: *Большая медицинская энциклопедия*; гл. ред. Акад. Б.В. Петровский; в 30 т. Т. 6. М.: Сов. Энциклопедия; 1977.
- [Stepanenko B.N., Gorodetsky V.K., Kovalev G.V. (farm.). Glucose. In: Petrovsky B.V. (Ed.). *Bol'shaya meditsinskaya entsiklopediya (Big Medical Encyclopedia)*; in 30 v. V. 6. Moscow: Sov. Entsiklopediya; 1977.]
- Troter D.Z., Zlatkovic M., Đokić-Stojanović D.R. Konstantinović S.S., Todorović Z.B. Citric acid-based deep eutectic solvents: Physical properties and their use as cosolvents in sulphuric acid-catalysed ethanolysis of oleic acid. *Adv. Technol.* 2016;5(1): 53–65. <https://doi.org/10.5937/savteh1601053T>
- Świetosławski W. *Azeotropy and Polyazeotropy*. NY, USA: Macmillan Company; 1963. 226 p.
- Mcmehting J., Kleiber M., Kolbe B., Rarey J. *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*. WILEY-VCH; 2019. 808 p.
- Davletbaeva I.M., Klinov A.V., Khairullina A.R., et al. Organoboron ionic liquids as extractants for distillation process of binary ethanol+ water mixtures. *Processes*. 2020;8(5):628. <https://doi.org/10.3390/pr8050628>

18. Klinov A.V., Malygin A.V., Khairullina A.R., *et al.* Alcohol Dehydration by Extractive Distillation with Use of Aminoethers of Boric Acid. *Processes*. 2020;8(11):1466. <https://doi.org/10.3390/pr8111466>
19. Davletbaeva I.M., Klinov A.V., Khairullina A.R., *et al.* Vapor–Liquid Equilibrium in Binary and Ternary Azeotropic Solutions Acetonitrile–Ethanol–Water with the Addition of Amino Esters of Boric Acid. *Processes*. 2022;10(10):2125. <https://doi.org/10.3390/pr10102125>
20. Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill Publisher; 1987. 753 p.
21. Abrams D.S., Prausnitz J.M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.* 1975;21(1):116–128. <https://doi.org/10.1002/aic.690210115>
22. Maximo G.J., Meirelles A.J.A., Batista E.A.C. Boiling point of aqueous D-glucose and D-fructose solutions: Experimental determination and modeling with group-contribution method. *Fluid Phase Equilib.* 2010;299(1):32–41. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.08.018>
23. Timmermans J. *The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions. V. IV. Systems with Inorganic + Organic or Inorganic Compounds (Excepting Metallic Derivatives)*. NY: Interscience Publishers.; 1960. 1347 p.
24. Hall R.E., Sherill M.S. Freezing point lowering of aqueous solutions. In: Washburn E.W. (Ed.). *International Critical Tables of Numerical Data Physics, Chemistry and Technology*. V. IV. NY: McGraw-Hill; 1926.
25. Alves L.A., Almeida e Silva J.B., Giuliatti M. Solubility of d-Glucose in Water and Ethanol/Water Mixtures. *J. Chem. Eng. Data*. 2007;52(6):2166–2170. <https://doi.org/10.1021/jc700177n>
26. Bockstanz J.G.L., Buffa M., Lira C.T. Solubility of anhydrous-glucose in ethanol/water mixture. *J. Chem. Eng. Data*. 1989;34(4):426–429. <https://doi.org/10.1021/jc00058a016>

Об авторах

Клинов Александр Вячеславович, д.т.н., зав. кафедрой процессов и аппаратов химической технологии, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, Россия, Казань, ул. Карла Маркса, д. 68). E-mail: alklin@kstu.ru. Scopus Author ID 36907475500, ResearcherID K-8270-2017, SPIN-код РИНЦ 2116-4141, <https://orcid.org/0000-0002-7833-8330>

Хайруллина Алина Ришатовна, к.т.н., ассистент кафедры процессов и аппаратов химической технологии, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, Россия, Казань, ул. Карла Маркса, д. 68). E-mail: khalina@kstu.ru. Scopus Author ID 57278592000, SPIN-код РИНЦ 4262-7100, <https://orcid.org/0000-0003-3789-5904>

About the authors

Alexander V. Klinov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chemical Process Engineering Department, Kazan National Research Technological University (68, Karla Marksa ul., Kazan, 420015, Russia). E-mail: alklin@kstu.ru. Scopus Author ID 36907475500, ResearcherID K-8270-2017, RSCI SPIN-code 2116-4141, <https://orcid.org/0000-0002-7833-8330>

Alina R. Khairullina, Cand. Sci. (Eng.), Assistant, Chemical Process Engineering Department, Kazan National Research Technological University (68, Karla Marksa ul., Kazan, 420015, Russia). E-mail: khalina@kstu.ru. Scopus Author ID 57278592000, RSCI SPIN-code 4262-7100, <https://orcid.org/0000-0003-3789-5904>

УДК 661.11+547.326

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-28-38>



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Кинетические закономерности этерификации неопентилгликоля уксусной и 2-этилгексановой кислотами

Д.С. Чичева, Е.Л. Красных✉, В.А. Шакун

Самарский государственный технический университет, Самара, 443100 Россия

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

Аннотация

Цели. Разработка отечественной технологии получения экологически чистых нефталатных пластификаторов, смазывающих и трансформаторных жидкостей на основе продукта оксосинтеза — неопентилгликоля (НПГ).

Методы. Методология работы заключалась в исследовании кинетических закономерностей реакции этерификации НПГ уксусной и 2-этилгексановой кислотами в условиях самокатализа при восьмикратном мольном избытке монокарбоновых кислот. Нарработку сложных эфиров НПГ вели методом азеотропной этерификации в присутствии растворителей — бензола и *m*-ксилола. Полученные диэфиры выделяли из реакционной массы вакуумной ректификацией. Чистота полученных диэфиров НПГ составляла не менее 99.7 мас. %. Качественный и количественный состав реакционных проб проводили методами инфракрасной спектроскопии, газовой хромато-масс-спектрометрией и газожидкостной хроматографией.

Результаты. В работе представлены результаты кинетических исследований реакций этерификации НПГ уксусной и 2-этилгексановой кислотами. Проведено сравнение скоростей реакции и реакционной способности используемых кислот. В заданных условиях наработаны диэфиры НПГ и определены их некоторые физико-химические свойства, позволяющие рекомендовать полученные данные для разработки промышленной технологии получения сложных диэфиров НПГ.

Выводы. Установлено, что при восьмикратном мольном избытке кислоты в условиях самокатализа выход диацетата НПГ, равный 95%, достигается в течение 20–22 ч при оптимальной температуре процесса 100–110°C; ди(2-этилгексаноата) НПГ — в течение 26–28 ч при 160–170°C. Определены энергии активации и предэкспоненциальные множители реакций образования моно- и диэфиров НПГ с уксусной и 2-этилгексановой кислотами. Представлены кинетические модели этерификации.

Ключевые слова

неопентилгликоль, неополиолы, этерификация, самокатализ, сложные эфиры, уксусная кислота, 2-этилгексановая кислота, пластификатор

Поступила: 17.05.2023

Доработана: 12.07.2023

Принята в печать: 22.12.2023

Для цитирования

Чичева Д.С., Красных Е.Л., Шакун В.А. Кинетические закономерности этерификации неопентилгликоля уксусной и 2-этилгексановой кислотами. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(1):28–38. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-28-38>

RESEARCH ARTICLE

Kinetic regularities of neopentyl glycol esterification with acetic and 2-ethylhexanoic acids

D.S. Chicheva, E.L. Krasnykh[✉], V.A. Shakun

Samara State Technical University, Samara, 443100 Russia

[✉] Corresponding author, e-mail: kinterm@samgu.ru

Abstract

Objectives. Development of a domestic technology for producing environmentally friendly non-phthalate plasticizers, lubricants and transformer fluids based on neopentyl glycol (NPG), an oxo-synthesis product.

Methods. The methodology of the work was to study the kinetic laws of NPG esterification with acetic and 2-ethylhexanoic acids under self-catalysis conditions with an 8-fold molar excess of monocarboxylic acids. The production of NPG esters was carried out by azeotropic esterification in the presence of solvents—benzene and *m*-xylene. The resulting diesters were isolated from the reaction mass by vacuum rectification. The purity of the obtained NPG diesters was no less than 99.7 wt %. Analysis of the qualitative and quantitative composition of reaction samples was carried out using infrared spectroscopy, gas chromatography–mass spectrometry and gas–liquid chromatography.

Results. The paper presents the results of kinetic studies on NPG esterification of with acetic and 2-ethylhexanoic acids. It compares the reaction rates and reactivity of the acids used. Under the given conditions, NPG diesters were produced, and some of their physicochemical properties were determined. This enabled the data obtained to be used for the development of industrial technology in the production of NPG diesters.

Conclusions. It was established that with an eightfold molar excess of acid under self-catalysis conditions, a yield of NPG diacetate equal to 95% is achieved within 20–22 h at an optimal process temperature of 100–110°C; NPG di(2-ethylhexanoate)—within 26–28 h at 160–170°C. The activation energies and pre-exponential factors for the formation of NPG mono- and diesters with acetic and 2-ethylhexanoic acids were established. The paper presents the kinetic models of esterification.

Keywords

neopentyl glycol, neopolyols, esterification, self-catalysis, esters, acetic acid, 2-ethylhexanoic acid, plasticizer

Submitted: 17.05.2023

Revised: 12.07.2023

Accepted: 22.12.2023

For citation

Chicheva D.S., Krasnykh E.L., Shakun V.A. Kinetic regularities of neopentyl glycol esterification with acetic and 2-ethylhexanoic acids. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(1):28–38. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-28-38>

ВВЕДЕНИЕ

В сложившейся экологической ситуации производство фталатных пластификаторов строго регламентируется со стороны экологов, что заставляет современных производителей пластификаторов активно развивать и создавать альтернативные сырьевые источники и варианты их получения. Так, синтез-газ, необходимый для синтеза олефинов оксосинтезом, может быть получен паровой конверсией или парциальным окислением метана. Благодаря этому природный газ является доступным сырьем для получения спиртов и карбоновых кислот, являющихся исходными компонентами в реакциях этерификации. Карбоновые кислоты получают низкотемпературным окислением кислородом или воздухом продуктов гидроформилирования низших

олефинов — альдегидов, а спирты — каталитическим гидрированием.

Процессы оксосинтеза преимущественно направлены на получение кислородсодержащих продуктов линейного строения, однако 30–35% продуктов приходится на альдегиды изостроения [1]. Среди них — региоизомерный изобутиральдегид, его альдольной конденсацией с формальдегидом с последующим каталитическим гидрированием получают один из важнейших спиртов неостроения — неопентилгликоль (НПГ, 2,2-диметил-1,3-пропандиол).

Благодаря особенностям строения НПГ — наличию в молекуле четвертичного атома углерода — сложные эфиры НПГ отличаются хорошей способностью к биологическому разложению в аэробных и анаэробных условиях [2], являются термостабильными и имеют низкие температуры плавления [3].

Они обладают пониженным потенциалом окисления и гидролиза по сравнению с природными сложными эфирами [4], благодаря чему рассматриваются как потенциальные экологически чистые изолирующие жидкости [5].

Значительная часть производимого в промышленности НПП используется для получения сложных эфиров различной структуры, которые применяются в косметической и полимерной промышленности, а также в качестве пластификаторов и синтетических масел [6]. Пластификаторы на основе НПП имеют IV класс опасности [7] и являются экологически более безопасными по сравнению с фталатными пластификаторами, имеющими II класс опасности [7].

Мировой рынок НПП в 2020 г. составил 1346 млн. долларов США, а среднегодовой темп роста в течение прогнозируемого периода 2021–2027 гг. составит 4.1%¹. При этом в России производство НПП не осуществляется, однако для освоения современных процессов оксосинтеза и их усовершенствования у России есть все предпосылки, что позволит организовать отечественное производство экологически чистых пластифицирующих материалов и снизить количество сжигаемого природного газа.

Основным промышленным способом получения сложных эфиров является реакция этерификации с применением кислотных гомогенных и гетерогенных катализаторов — серной и ортофосфорной кислот, сульфокатионитов. Использование в качестве катализатора минеральных кислот приводит к осмолению и снижению цветостабильности реакционной массы, повышая затраты на выделение и очистку целевого продукта. В связи с этим существует тенденция использования в реакциях этерификации гетерогенных катализаторов (ионообменных смол) из-за простоты отделения реакционной массы от катализатора и отсутствия сточных вод [8].

Используемые для этерификации карбоновые кислоты — слабые ацилирующие реагенты, способные к автопротолизу [9], что дает возможность проводить процесс без использования катализатора — в условиях самокатализа. Значения рК карбоновых кислот не сильно отличаются от рК катализатора (значения рК уксусной кислоты (УК) и катализатора H_3PO_4 (по первой группе) равны 4.76 и 2.12 соответственно). Несмотря на большее время протекания реакции в условиях самокатализа, решается проблема протекания побочных реакций в системе, что позволяет получать сложные эфиры, требующие при необходимости минимальной дополнительной очистки.

В литературе, посвященной исследованиям этерификации НПП, практически отсутствует информация о проведении кинетических исследований реакции

этерификации в условиях самокатализа. Поэтому нами проведены исследования кинетики этерификации НПП УК и 2-этилгексановой (2ЭГ) кислотами в условиях самокатализа с целью создания теоретических основ для разработки отечественной технологии получения экологически чистых нефталатных пластификаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В качестве реагентов в исследовании процессов этерификации НПП были взяты две монокарбоновые кислоты — УК и 2ЭГ — чистотой не менее 97 мас. % и НПП чистотой не менее 99.8 мас. %.

Синтез сложных эфиров НПП

НПП — двухатомный спирт, реакция этерификации с его участием является равновесной и протекает последовательно через образование моноэфира, заканчиваясь образованием диэфира (рис. 1). Кроме того, возможна и реакция диспропорционирования моноэфиров. Однако данная реакция протекает в очень незначительной степени, и вклад ее в кинетику процесса невелик [10].

Наработку сложных диэфиров НПП осуществляли азеотропной этерификацией при мольном соотношении кислота/спирт равном 8 : 1, в условиях самокатализа с использованием ловушки Дина–Старка для отделения реакционной воды. В качестве азеотропобразующих агентов использовали бензол (*Реактив*, Россия) при синтезе диацетата НПП и *m*-ксилол (*ЭКОС-1*, Россия) при синтезе ди(2-этилгексаноата) НПП. Выбор ацилирующих реагентов обусловлен разностью длин их алкильных цепей, что позволяет оценить влияние длины углеродной цепи кислоты на скорость реакции, время синтеза эфиров, некоторые физико-химические свойства и, как следствие, на область применения полученных диэфиров НПП. Окончание реакции определяли по прекращению образования воды. Далее под вакуумом отгоняли избыток карбоновой кислоты и проводили отмывку полученных диэфиров от следов кислоты 5% раствором NaHCO_3 . Очистку от побочных продуктов в случае диацетата НПП осуществляли ректификацией под вакуумом, а в случае ди(2-этилгексаноата) НПП обработкой отбеленной глиной для очистки от смол и промывкой водным раствором гипохлорита натрия для осветления [11]. Чистота полученных эфиров составляла не менее 99 мас. % (определена методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ)).

¹ Global neopentyl glycol market 2021 – industry statistics. Gen Consulting. 2020.

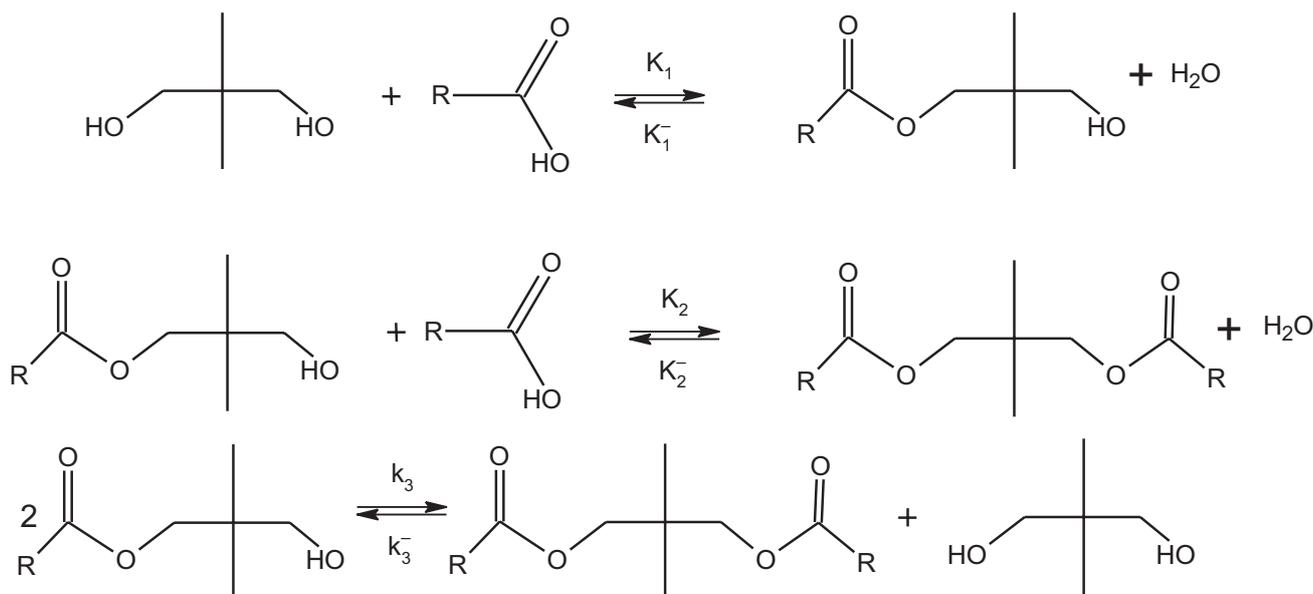


Рис. 1. Схема реакций этерификации НПГ монокарбоновыми кислотами

Fig. 1. Scheme of neopentylglycol (NPG) esterification with monocarboxylic acids

Идентификация и анализ

Идентификация компонентов реакционных смесей выполнена методом газовой хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent 6850 (Agilent Technologies, США), оснащённом капиллярной колонкой Agilent 19091S-433E (30 м × 250 мкм × 0.25 мкм) на хроматографической колонке HP-5MS (неподвижная фаза: 5% дифенилполисилоксана + 95% диметилполисилоксана) и масс-селективным детектором Agilent 5975C VL MSD при ионизирующем напряжении 70 eV.

Также структура полученных диэфиров НПГ подтверждалась методом инфракрасной (ИК) спектроскопии на приборе ИК Фурье-спектрометр ФСМ 2201 (Инфраспек, Россия), оснащённом приставкой многократного нарушенного полного внутреннего отражения горизонтального типа МНПВО36 с призмой на основе селенида цинка (ZnSe).

Анализ реакционных проб проводили методом ГЖХ с помощью хроматографа Кристалл-2000М (Хроматэк, Йошкар-Ола, Россия), оснащённого пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой размером 100 м × 0.2 мм × 0.5 мкм с привитой неподвижной жидкой фазой DB-1 (диметилполисилоксан). Массы компонентов определяли методом ГЖХ с использованием внутреннего стандарта. Режимы анализа представлены в табл. 1.

Кинетические исследования

Кинетические исследования проводили в условиях самокатализа, в отсутствие азеотропообразующего агента, при мольном соотношении кислота/спирт

Таблица 1. Режимы анализа реакционной массы методом ГЖХ

Table 1. Modes of reaction mass analysis using the gas-liquid chromatography (GLC)

Параметр Parameter	НПГ + УК NPG + AA	НПГ + 2ЭГ NPG + 2EH
Температура колонки, °C Column temperature, °C	100–170*	250
Температура испарителя, °C Evaporator temperature, °C	350	330
Температура детектора, °C Detector temperature, °C	300	300
Газ-носитель Carrier gas	Гелий Helium	
Расход, мл/мин Flow rate, mL/min	0.7	
Деление потока Split ratio	1/100	

Примечание: *в течение 10 мин выдерживали температуру 100°C, затем со скоростью нагрева 20°C/мин поднимали температуру колонки до 170°C (НПГ — неопентилгликоль, УК — уксусная кислота, 2ЭГ — 2-этилгексановая кислота).

Note: *The temperature was maintained at 100°C for 10 min, then the column temperature was raised to 170°C at a heating rate of 20°C/min (NPG — neopentyl glycol; AA — acetic acid; 2EH — 2-ethylhexanoic acid).

равном 8 : 1 в неравновесных условиях (с отгоном реакционной воды) при интенсивном перемешивании. Выбор мольного соотношения кислота/спирт обусловлен достижением оптимальной равновесной

конверсии НПГ на основании проведенного термодинамического анализа системы. Реакции осуществляли при термостатировании в открытой реакторной системе идеального смешения — трехгорлой круглодонной колбе, снабженной мешалкой и холодильником Либиха. НПГ — кристаллическое вещество, поэтому время начала кинетического эксперимента отсчитывалось с момента его растворения в кислоте при температуре реакции.

В условиях проведения кинетических исследований обратные реакции гидролиза не протекали, поскольку вода выводилась из системы [4]. Это дало возможность не учитывать концентрацию воды в кинетических уравнениях и проводить расчет значений константы скорости только для прямых реакций.

В итоге система кинетических уравнений выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial C_{MЭ}}{\partial \tau} = k [НПГ][К] - k_2 [MЭ][К], \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_{ДЭ}}{\partial \tau} = k_2 [MЭ][К], \quad (2)$$

где К — монокарбоновая кислота; МЭ — моноэфир НПГ; ДЭ — диэфир НПГ; $C_{MЭ}$, $C_{ДЭ}$ — концентрации моноэфира и диэфира соответственно; τ — время.

Исходя из имеющихся литературных данных, порядок реакции по каждому из компонентов был принят равным 1 [10–13]. Константы скоростей k_1 и k_2 определяли совместным решением кинетических уравнений (1)–(2) для каждой температуры при допущении, что $\frac{\partial C_i}{\partial \tau} \approx \frac{\Delta C_i}{\Delta \tau}$, при $\Delta \tau = 10$ мин. Оптимизация значений проводилась методом Эйлера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики масс-спектров образцов полученных диацетата и ди(2-этилгексаноата) НПГ представлены в табл. 2. Из полученных данных видно, что для масс-спектра диацетата НПГ характерна

100% величина относительной интенсивности иона $C_2H_3O^+$, а для ди-2-этилгексаноата иона *трет*- $C_4H_9^+$. Максимальная интенсивность последнего обусловлена энергетически выгодными путями распада *n*-бутильного фрагмента кислотной части молекулы эфира с последующей его изомеризацией в *трет*-бутильный катион [14]. Отмечено, что особенностью фрагментации сложных эфиров НПГ является отщепление радикала CH_3^\bullet от четвертичного атома углерода спиртовой части молекулы эфира.

Так же для синтезированных эфиров были получены ИК-спектры, которые представлены на рис. 2 и 3.

На всех спектрах присутствуют характерные интенсивные полосы поглощения в области 2860–2975 cm^{-1} , свидетельствующие о наличии валентных колебаний С–Н связей, относящихся к алкильному хвосту кислотной части молекулы. Полосы поглощения в области 1750–1735 cm^{-1} присущи С=О связи сложноэфирной группы, а полоса 1000–1260 cm^{-1} представляет собой деформационные колебания С–О связи. Незначительная полоса в области 3550–3450 cm^{-1} характеризует наличие ОН-группы, что подтверждает наличие в полученных диэфирах моноэфиров НПГ (до 0.1 мас. %).

Определение кинетических характеристик

Исследование кинетики образования диацетата НПГ проводили в температурном диапазоне 70–110°C с шагом в 10°C и временном интервале 0–300 мин. Начальные концентрации реагентов во всех опытах составляли: НПГ — 1.8 моль/л; УК — 14.2 моль/л. Эксперименты с участием 2ЭГ кислоты вели при температурах 140–170°C с шагом в 10°C и временном интервале 0–160 мин. Начальные концентрации реагентов во всех опытах составляли: НПГ — 0.8 моль/л; 2ЭГ — 6.1 моль/л. Для контроля эксперимента в каждой временной точке проводили расчет материального баланса для оценки относительного отклонения аналитически

Таблица 2. Характеристика основных серий ионов в масс-спектрах синтезированных диэфиров НПГ

Table 2. Characterization of the main series of ions in mass spectra of synthesized NPG diesters

Эфир НПГ NPG ester	Основная серия ионов масс-спектра 70 eV, <i>m/z</i> , (структура, % отн.) Main mass spectrum ion series 70 eV, <i>m/z</i> , (structure, % rel.)
Диацетат Diacetate	188 (M^+ , 0); 145 ($[M^+ - C_2H_3O]^+$, 1); 115 ($[M^+ - C_3H_5O_2]^+$, 20); 86 ($[M^+ - C_2H_3O_2^\bullet; -C_2H_3O]^+$, 15); 56 ($[M^+ - 2C_2H_3O_2^\bullet; -CH_3^\bullet]^+$, 25); 43 ($C_2H_3O^+$, 100)
Ди(2-этилгексаноат)	356 (M^+ , 0); 341 ($[M^+ - CH_3^\bullet]^+$, 1); 328 ($[M^+ - C_2H_4]^+$, 3); 300 ($[M^+ - C_4H_8]^+$, 8); 213 ($[M^+ - C_8H_{15}O_2]^+$, 45); 156 ($[M^+ - C_8H_{15}O_2^\bullet; -C_4H_9^\bullet, 35]^+$); 127 ($[M^+ - C_4H_9^\bullet; -C_8H_{15}O_2^\bullet; -2CH_3^\bullet]^+$, 85); 99 (<i>втор</i> - $C_7H_{15}O^+$, 43); 57 (<i>трет</i> - $C_4H_9^+$, 100)
Di(2-ethylhexanoate)	356 (M^+ , 0); 341 ($[M^+ - CH_3^\bullet]^+$, 1); 328 ($[M^+ - C_2H_4]^+$, 3); 300 ($[M^+ - C_4H_8]^+$, 8); 213 ($[M^+ - C_8H_{15}O_2]^+$, 45); 156 ($[M^+ - C_8H_{15}O_2^\bullet; -C_4H_9^\bullet, 35]^+$); 127 ($[M^+ - C_4H_9^\bullet; -C_8H_{15}O_2^\bullet; -2CH_3^\bullet]^+$, 85); 99 (<i>sec</i> - $C_7H_{15}O^+$, 43); 57 (<i>tert</i> - $C_4H_9^+$, 100)

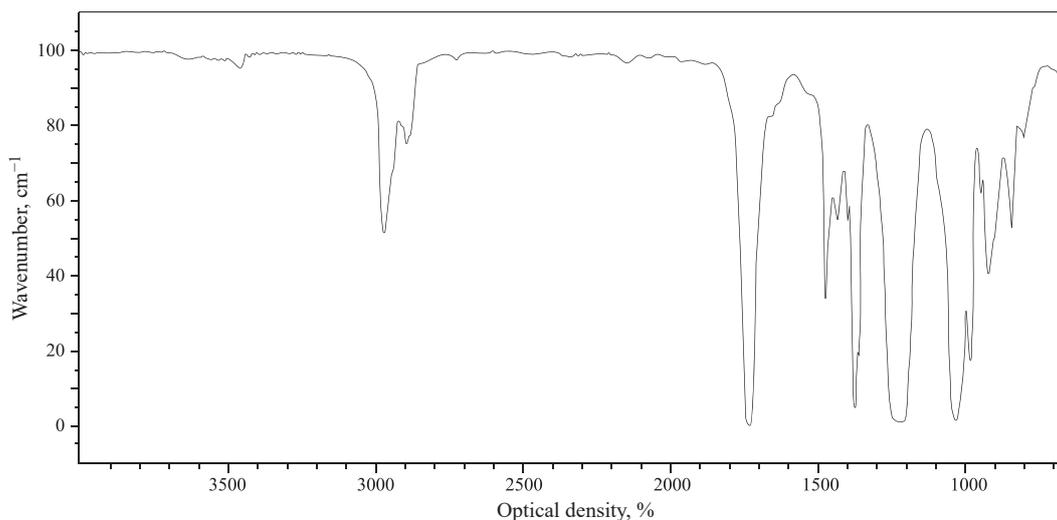


Рис. 2. ИК-спектр диацетата НПГ

Fig. 2. IR spectrum of NPG diacetate

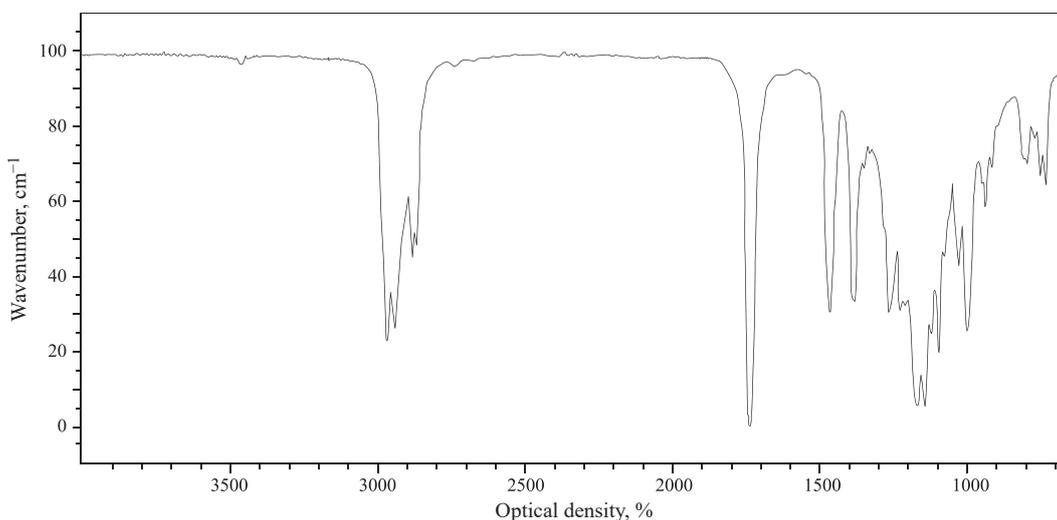


Рис. 3. ИК-спектр ди(2-этилгексаноата) НПГ

Fig. 3. IR spectrum of NPG di(2-ethylhexanoate)

определенных масс компонентов от массы загруженных компонентов. Среднее отклонение не превышало 10%.

Типичные хроматограммы реакционных масс представлены на рис. 4 и 5.

Полученные результаты для одной из температур исследования отражены на рис. 6, где представлены концентрационные зависимости компонентов реакционной смеси от времени, иллюстрирующие последовательность превращения НПГ в моноэфиры и моноэфиров в диэфиры.

По динамике протекания реакций во времени видно, что скорость реакции с участием УК выше, чем с 2ЭГ. Это может быть связано как с силой используемых кислот (константа диссоциации УК больше, чем 2ЭГ), так и с пространственными факторами.

Полученные в ходе экспериментов значения констант скоростей k_1 и k_2 представлены в табл. 3.

Предэкспоненциальные множители и энергии активации определяли графически на основании полученных аппроксимационных уравнений зависимости натурального логарифма констант скорости от обратной температуры. Полученные уравнения Аррениуса для системы с УК имеют вид:

$$k_1 = 5.74 \cdot 10^4 \cdot e^{\frac{(-57.6 \pm 2.2)}{RT}}, \quad (3)$$

$$k_2 = 1.94 \cdot 10^3 \cdot e^{\frac{(-49.9 \pm 12.1)}{RT}}, \quad (4)$$

где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура. В случае этерификации 2ЭГ кислотой:

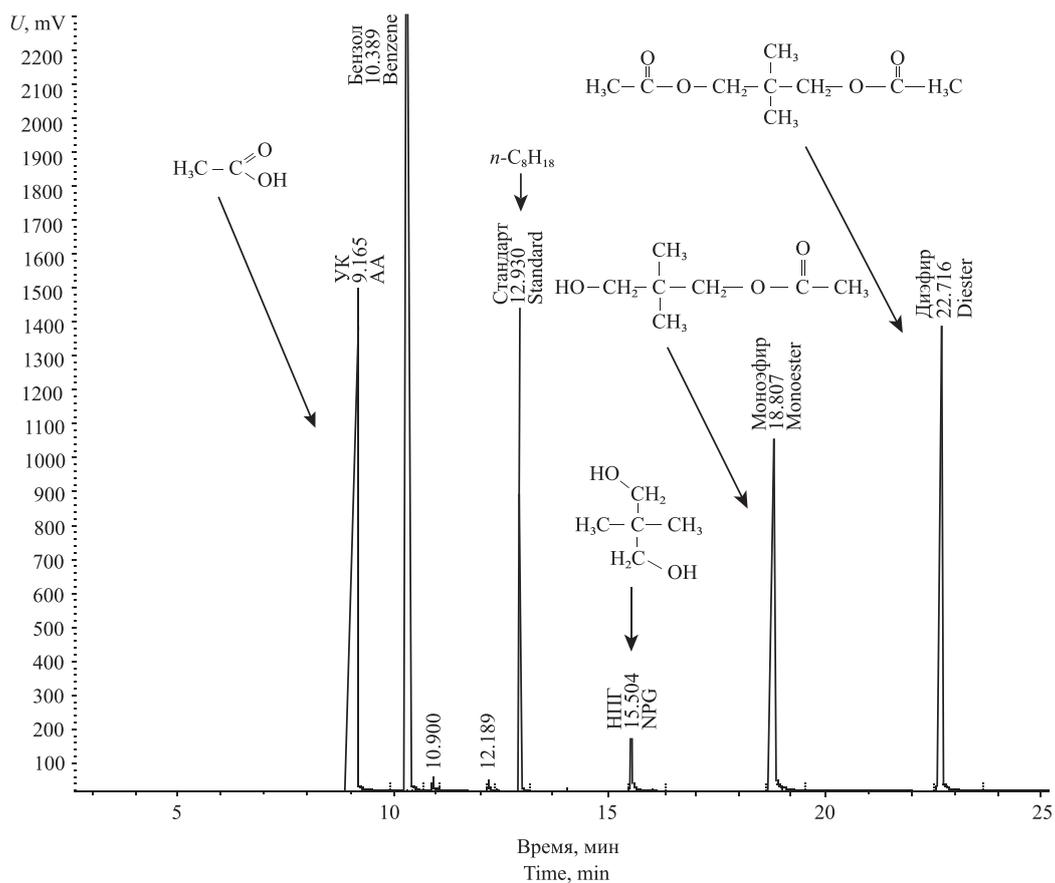


Рис. 4. Хроматограмма реакционной массы синтеза диацетата НПП

Fig. 4. Chromatogram of the reaction mass of NPG diacetate synthesis

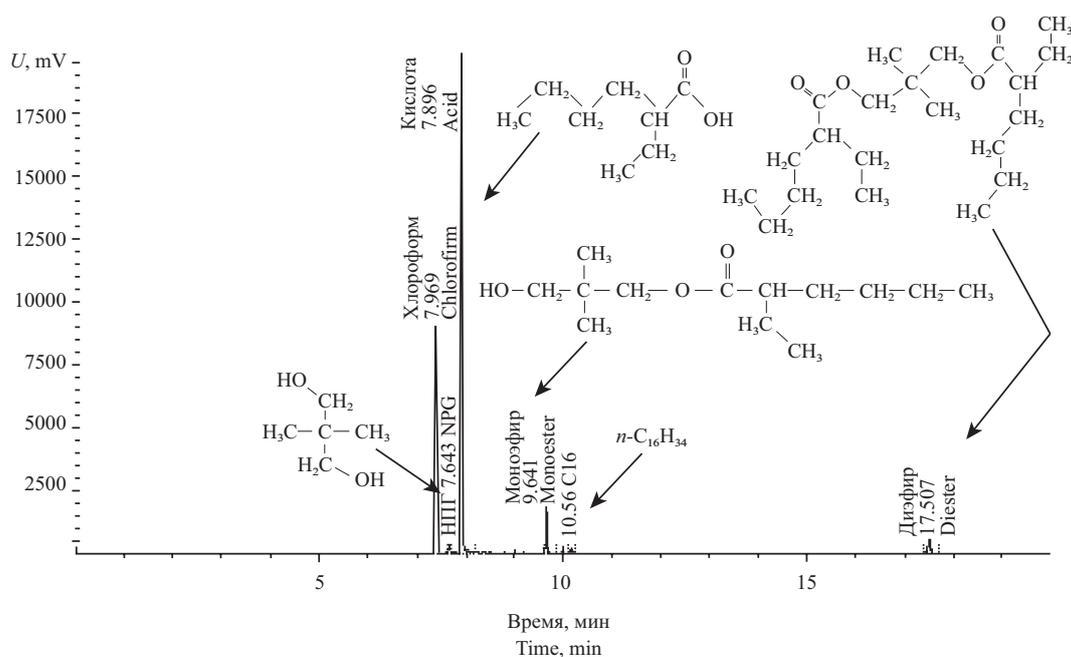


Рис. 5. Хроматограмма реакционной массы синтеза ди(2-этилгексаноата) НПП

Fig. 5. Chromatogram of the reaction mass of NPG di(2-ethylhexanoate) synthesis

$$k_1 = 5.94 \cdot 10^3 \cdot e^{\frac{(-57.5 \pm 6.2)}{RT}}, \quad (5)$$

$$k_2 = 4.16 \cdot 10^2 \cdot e^{\frac{(-50.9 \pm 5.2)}{RT}}. \quad (6)$$

Как видно из уравнений (3)–(6), энергии активации по каждой из стадий практически одинаковы, но при этом наблюдается сильное различие в значениях предэкспоненциальных множителей. Это объясняется изменением реакционной способности карбоновых кислот с увеличением длины и разветвленности основной углеродной цепи, что создает пространственные препятствия для взаимодействия за счет экранирования активных центров молекулами спирта. Так, этильный радикал у α -углеродного атома 2ЭГ кислоты снижает силу кислоты и затрудняет

нуклеофильную атаку находящегося рядом атома углерода карбоксильной группы [15]. Особенно сильно это влияет на скорость этерификации в случае изомерных кислот с близкими значениями констант диссоциации [13].

Адекватность предложенной кинетической модели (уравнения (3)–(6)) подтверждается сравнением экспериментальных и расчетных данных, представленных на рис. 7. При этом, среднее отклонение расчетных величин от экспериментальных значений не превышает 6%.

Время достижения 95% выхода ди(2-этилгексаноата) НПГ составляет 26–28 ч, диацетата НПГ — 20–22 ч (рис. 8).

В заданных условиях были наработаны сложные эфиры НПГ с содержанием основного вещества не менее 99.7 мас. % и определены их физико-химические

Таблица 3. Значения констант скорости этерификации НПГ УК и 2ЭГ кислотами

Table 3. Values of rate constants of NPG esterification by acetic (AA) and 2-ethylhexanoic (2EH) acids

УК / AA			2ЭГ / 2EH		
$t, ^\circ\text{C}$	$k_1 \cdot 10^4$, л/(моль·мин) $k_1 \cdot 10^4$, L/(mol·min)	$k_2 \cdot 10^4$, л/(моль·мин) $k_2 \cdot 10^4$, L/(mol·min)	$t, ^\circ\text{C}$	$k_1 \cdot 10^4$, л/(моль·мин) $k_1 \cdot 10^4$, L/(mol·min)	$k_2 \cdot 10^4$, л/(моль·мин) $k_2 \cdot 10^4$, L/(mol·min)
70	0.9	0.3	–	–	–
80	1.9	1.2	140	3.0	1.4
90	2.9	1.7	150	5.2	2.3
100	5.0	1.9	160	6.3	2.8
110	8.1	2.6	170	9.9	4.2

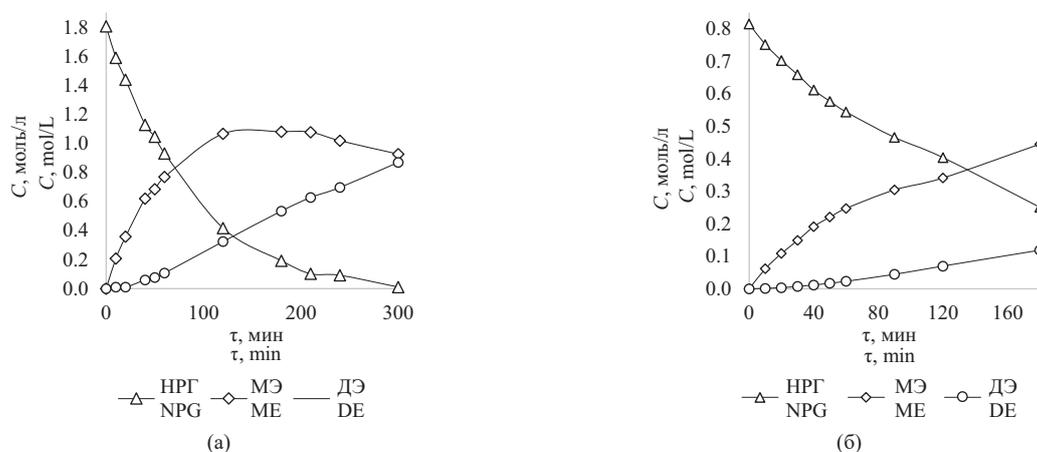


Рис. 6. Кинетические зависимости расхода НПГ, накопления моно- и диэфиров.
(а) УК + НПГ при 110°C; (б) 2ЭГ + НПГ при 170°C. МЭ — моноэфир НПГ; ДЭ — диэфир НПГ

Fig. 6. Kinetic dependencies of NPG consumption, accumulation of mono- and diesters.
(a) AA + NPG at 110°C; (b) 2EH + NPG at 170°C. ME is NPG monoester; DE is NPG diester

показатели в соответствии методикам ГОСТ 8728-88² (табл. 4).

Из представленных данных в табл. 4 видно, что диацетат НПГ является более летучим соединением ввиду низкой молекулярной массы используемой УК. При использовании диацетата НПГ в качестве пластификатора, он будет диффундировать и испаряться из полимерного материала, что в условиях высокотемпературной переработки может привести к вскипанию эфира. Поэтому диацетат НПГ может быть рекомендован к использованию в качестве регулятора вязкости пластизолов и обеспечивать улучшение стойкости к образованию загрязнений виниловых напольных покрытий, что обусловлено его летучестью [12]. Ди(2-этилгексаноат) НПГ имеет высокую температуру кипения и низкую летучесть, что дает возможность использовать его в качестве пластификатора.

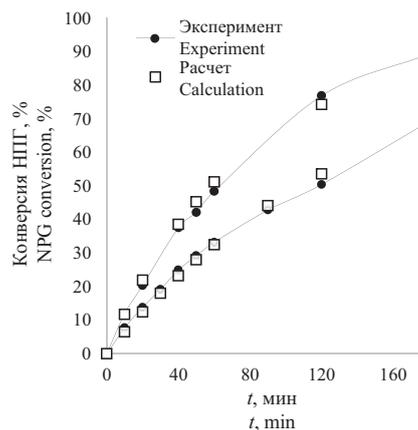


Рис. 7. Сравнение экспериментальных и расчетных значений изменения конверсии НПГ во времени. (а) УК + НПГ при 110°C; (б) 2ЭГ + НПГ при 170°C

Fig. 7. Comparison of experimental and calculated values of the NPG conversion change in time. (a) AA + NPG at 110°C; (b) 2EH acid + NPG at 170°C

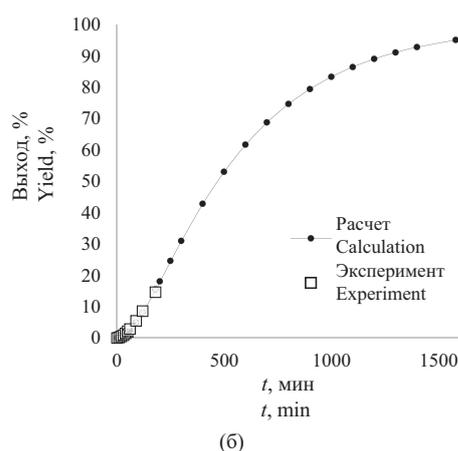
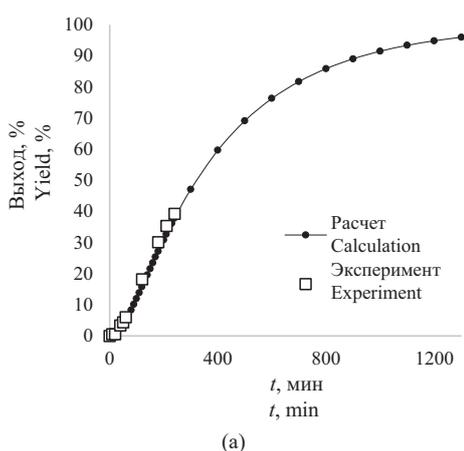


Рис. 8. Зависимость выхода диэфиров от времени реакции. (а) УК + НПГ при 110°C; (б) 2ЭГ + НПГ при 170°C

Fig. 8. Dependence of the yield of diesters on the reaction time. (a) AA + NPG at 110°C; (b) 2EH acid + NPG at 170°C

Таблица 4. Сравнение ряда физико-химических свойств полученных эфиров НПГ и промышленного фталатного пластификатора

Table 4. Comparison of a number of physicochemical properties of the obtained NPG esters and industrial phthalate plasticizer

Вещество Substance	Температура вспышки в открытом тигле, °C Flash point in open crucible, °C	Массовая доля летучих, % Mass fraction of volatiles, %	Плотность при 20°C, г/см ³ Density at 20°C, g/cm ³	Класс опасности Hazard class
Диацетат НПГ NPG diacetate	100 ± 5	44.9	1.018	IV
Ди(2-этилгексаноат) НПГ NPG di(2-ethylhexanoate)	173 ± 2	0.4	0.918	IV
ДОФ (диоктилфталат) (ГОСТ 8728-88) DOP (dioctyl phthalate) (GOST 8728-88)	205	до 0.1	0.982–0.986	II

² ГОСТ 8728-88. Пластификаторы. Технические условия. Изд-во 2003 г. с изм. № 1, утв. в 1990 г. [GOST 8728-88. Interstate standard. Plasticizers. Specifications. Moscow: ИПК Изд. standartov; 2003 (in Russ.).]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что оптимальными условиями протекания реакции этерификации НППГ монокарбоновыми кислотами является температурный диапазон 100–170°C при 8-ми кратном мольном избытке кислоты без использования катализатора, что позволяет предотвратить осмоление и потемнение реакционной массы. Наблюдаемые энергии активации образования диацетата и ди(2-этилгексаноата) НППГ схожи и составляют 53.7 ± 7.2 кДж/моль и 54.2 ± 5.7 кДж/моль соответственно, что согласуется с литературными данными по этерификации пропионовой кислоты НППГ — 55.3 кДж/моль. Различия в значениях предэкспоненциальных множителей, времени синтеза эфиров и физико-химических показателей обусловлены влиянием реакционной

способности используемых кислот и пространственными затруднениями. Полученные результаты исследований можно использовать для создания отечественной технологии производства сложных эфиров НППГ, применяемых в качестве пластификаторов, основы или компонентов смазочных материалов.

Вклад авторов

Все авторы в равной степени внесли свой вклад в исследовательскую работу.

Authors' contribution

All authors equally contributed to the research work.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марочкин Д.В., Носков Ю.Г., Крон Т.Е., Карчевская О.Г., Корнеева Г.А. Продукты оксосинтеза в производстве сложноэфирных смазочных масел. *Научно-технический вестник ОАО «НК «Роснефть»*. 2016;4(45):74–81.
2. Åkerman C.O., Gaber Y., Abd Ghani N., Lämsä M., Hatti-Kaul R. Clean synthesis of biolubricants for low temperature applications using heterogeneous catalysts. *J. Mol. Catal. B-Enzym.* 2011;72(3–4):263–269. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2011.06.014>
3. Knothe G., Dunn R.O., Shockley M.W., Bagby M.O. Synthesis and characterization of some long-chain diesters with branched or bulky moieties. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2000;77(8):865–871. <https://doi.org/10.1007/s11746-000-0138-x>
4. Serrano-Arnaldos M., García-Martínez J.J., Ortega-Requena S., Bastida J., Máximo F., Montiel M.C. Reaction strategies for the enzymatic synthesis of neopentylglycol diheptanoate. *Enzyme Microb. Technol.* 2020;132:109400. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2019.109400>
5. Raof N.A., Yunus R., Rashid U., Azis N., Yaakub Z. Palm-based neopentyl glycol diester: a potential green insulating oil. *Protein Pept. Lett.* 2018;25(2):171–179. <https://doi.org/10.2174/0929866525666180122095056>
6. Красных Е.Л., Лукина О.Д., Емельянов В.В., Портнова С.В. Давления насыщенных паров и энтальпии испарения сложных диэфиров неопентилгликоля и линейных кислот C₂–C₆. *Журн. физ. химии*. 2021;95(10):1458–1463. <https://doi.org/10.31857/S0044453721100137>
7. Сушкова С.В., Леванова С.В., Глазко И.Л. Идентификация и количественное определение сложных эфиров лимонной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019;62(10):110–117. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196210.6036>
8. Шмид Р., Сапунов В.Н. *Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций*: пер. с англ. М.: Мир; 1985. 264 с.
9. Овезова М., Савин Г. А. Синтез сложных эфиров термической этерификацией. *Электронный научно-образовательный журнал ВГСПУ «Грани познания»*. 2021;3(74):66–68. URL: <https://sciup.org/148322077>
10. Vahteristo K., Laari A., Haario H., Solonen A. Estimation of kinetic parameters in neopentyl glycol esterification with propionic acid. *Chem. Eng. Sci.* 2008;63(3):587–598. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.09.023>

REFERENCES

1. Marochkin D.V., Noskov Yu.G., Kron T.E., Karchevskaya O.G., Korneeva G.A. Products of oxo-process in the production of ester lubricating oils. *Nauchno-tekhnicheskii vestnik ОАО «NK Rosneft.»* 2016;4(45):74–81 (in Russ.).
2. Åkerman C.O., Gaber Y., Abd Ghani N., Lämsä M., Hatti-Kaul R. Clean synthesis of biolubricants for low temperature applications using heterogeneous catalysts. *J. Mol. Catal. B-Enzym.* 2011;72(3–4):263–269. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2011.06.014>
3. Knothe G., Dunn R.O., Shockley M.W., Bagby M.O. Synthesis and characterization of some long-chain diesters with branched or bulky moieties. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2000;77(8):865–871. <https://doi.org/10.1007/s11746-000-0138-x>
4. Serrano-Arnaldos M., García-Martínez J.J., Ortega-Requena S., Bastida J., Máximo F., Montiel M.C. Reaction strategies for the enzymatic synthesis of neopentylglycol diheptanoate. *Enzyme Microb. Technol.* 2020;132:109400. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2019.109400>
5. Raof N.A., Yunus R., Rashid U., Azis N., Yaakub Z. Palm-based neopentyl glycol diester: a potential green insulating oil. *Protein Pept. Lett.* 2018;25(2):171–179. <https://doi.org/10.2174/0929866525666180122095056>
6. Krasnykh E.L., Lukina O.D., Emelyanov V.V., Portnova S.V. Saturated vapor pressure and enthalpies of vaporization of diesters of neopentyl glycol and linear C₂–C₆ acids. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2021;95(10):1975–1980. <https://doi.org/10.1134/S0036024421100137>
[Original Russian Text: Krasnykh E.L., Lukina O.D., Emelyanov V.V., Portnova S.V. Saturated vapor pressure and enthalpies of vaporization of diesters of neopentyl glycol and linear C₂–C₆ acids. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2021;95(10):1458–1463 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044453721100137>]
7. Sushkova S.V., Levanova S.V., Glazko I.L. Identification and quantitative determination of esters of citric acid. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. = ChemChemTech.* 2019;62(10):110–117 (in Russ.). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196210.6036>
8. Shmid R., Sapunov V.N. *Neformal'naya kinetika. V poiskakh putei khimicheskikh reaktcii (Non-Formal Kinetics: In Search for Chemical Reaction Pathways)*: transl. from Engl. Moscow: Mir; 1985. 264 p. (in Russ.).

11. Абдрахманова Л.К., Рысаев Д.У., Аминова Г.К., Мазитова А.К. Осветление ди-(2-этилгексил) фталатного пластификатора водным раствором гипохлорита натрия. *Башкирский химический журнал*. 2008;15(4):38–40.
12. Александров А.Ю., Красных Е.Л., Леванова С.В., Глазко И.Л., Лукин О.Д. Разработка технологии производства пластификаторов на основе триметилпропана. *Тонкие химические технологии*. 2019;14(1):66–74. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-1-66-74>
13. Sun L., Zhu L., Xue W., Zeng Z. Kinetics of p-toluene-sulfonic acid catalyzed direct esterification of pentaerythritol with acrylic acid for pentaerythritol diacrylate production. *Chem. Eng. Commun.* 2020;207(3):331–338. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1592750>
14. Емельянов В.В., Красных Е.Л., Фетисов Д.А., Леванова С.В., Шакун В.А. Особенности синтеза сложных эфиров пентаэритрита и алифатических карбоновых кислот изомерного строения. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(1):7–17. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-1-7-17>
15. Агрономов А.Е. *Избранные главы органической химии*. М.: Химия; 1990. 560 с.
9. Ovezova M., Savin G.A. Synthesis of esters by thermal esterification. *Elektronnyi nauchno-obrazovatel'nyi zhurnal VGPU "Grani Poznaniya."* 2021;3(74):66–68 (in Russ.). URL: <https://sciup.org/148322077>
10. Vahteristo K., Laari A., Haario H., Solonen A. Estimation of kinetic parameters in neopentyl glycol esterification with propionic acid. *Chem. Eng. Sci.* 2008;63(3):587–598. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.09.023>
11. Abdrakhmanova L.K., Rysaev D.U., Aminova G.K., Mazitova A.K. Clarification of di-(2-ethylhexyl)phthalate plasticizer with an aqueous solution of sodium hypochlorite. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal = Bashkir Chem. J.* 2008;15(4):38–40 (in Russ.).
12. Aleksandrov A.Yu., Krasnykh E.L., Levanova S.V., Glazko I.L., Lukina O.D. Development of technology for production of plasticizers on the basis of trimethylolpropane. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(1):66–74 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-1-66-74>
13. Sun L., Zhu L., Xue W., Zeng Z. Kinetics of p-toluene-sulfonic acid catalyzed direct esterification of pentaerythritol with acrylic acid for pentaerythritol diacrylate production. *Chem. Eng. Commun.* 2020;207(3):331–338. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1592750>
14. Emelyanov V.V., Krasnykh E.L., Fetisov D.A., Levanova S.V., Shakun V.A. Features of the synthesis of pentaerythritol esters and carboxylic acids of aliphatic isomeric structure. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(1):7–17 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-1-7-17>
15. Agronomov A.E. *Izbrannye glavy organicheskoi khimii (Selected Chapters of Organic Chemistry)*. Moscow: Khimiya; 1990. 560 p. (in Russ.).

Об авторах

Чичева Дарья Сергеевна, магистрант, ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244). E-mail: dasha00529@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-3243-5346>

Красных Евгений Леонидович, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой «Технология органического и нефтехимического синтеза», ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244). E-mail: ekras73@mail.ru, kinterm@samgtu.ru. Scopus Author ID 6602271562, ResearcherID I-6314-2013, SPIN-код РИНЦ 4691-1955, <http://orcid.org/0000-0002-3886-1450>

Шакун Владимир Андреевич, к.х.н., доцент, кафедра «Технология органического и нефтехимического синтеза», ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244). E-mail: shakyh@mail.ru, kinterm@samgtu.ru. Scopus Author ID 56829536300, SPIN-код РИНЦ 5091-8110, <http://orcid.org/0000-0003-2682-3024>

About the authors

Daria S. Chicheva, Master Student, Samara State Technical University (244, Molodogvardeiskaya ul., Samara, 443100, Russia). E-mail: dasha00529@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-3243-5346>

Eugen L. Krasnykh, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Samara State Technical University (244, Molodogvardeiskaya ul., Samara, 443100, Russia). E-mail: ekras73@mail.ru, kinterm@samgtu.ru. Scopus Author ID 6602271562, ResearcherID I-6314-2013, RSCI SPIN-code 4691-1955, <http://orcid.org/0000-0002-3886-1450>

Vladimir A. Shakun, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Samara State Technical University (244, Molodogvardeiskaya ul., Samara, 443100, Russia). E-mail: shakyh@mail.ru, kinterm@samgtu.ru. Scopus Author ID 56829536300, RSCI SPIN-code 5091-8110, <http://orcid.org/0000-0003-2682-3024>

УДК 54.057+547.791+544.478+66.095.261.4
<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-39-51>



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Синтез комплексных соединений хрома на основе 4,5-бис(дифенилфосфанил)-*H*-1,2,3-триазольных лигандов и их применение для получения высших олефинов C₁₀–C₁₈

А.А. Сенин¹, К.Б. Полянский¹, А.М. Шелоумов¹, В.В. Афанасьев¹,
Т.М. Юмашева¹, К.Б. Рудяк¹, С.В. Воробьев²

¹ Объединенный центр исследований и разработок (РН-ЦИР), Москва, 119333 Россия

² Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: SeninAA@rdc.rosneft.ru

Аннотация

Цели. Синтезировать 4,5-бис(дифенилфосфанил)-*H*-1,2,3-триазольные лиганды и на их основе новые комплексы хрома для получения фракции высших альфа-олефинов C₁₀–C₁₈ из этилена.

Методы. Для получения целевых комплексов хрома использовали методы работы в инертной атмосфере (техника Шленка). Дифенилфосфанил триазольные лиганды охарактеризованы методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Состав конечных продуктов подтвержден с помощью элементного анализа. Жидкая фаза реакции олигомеризации охарактеризована методом газовой хроматографии.

Результаты. Получены лиганды **L1–L9** и из них с помощью коммерчески доступного трихлоридтрис(тетрагидрофуран) хрома(III) синтезированы комплексы хрома **K1–K9**. Полученные комплексы **K1–K9** испытаны в процессе олигомеризации этилена.

Выводы. С высокими выходами получены новые комплексы хрома на основе 4,5-бис(дифенилфосфанил)-*H*-1,2,3-триазолов **K1–K9**. Обнаружено, что системы на основе комплексов **K4–K7** и **K9** позволяют проводить процесс олигомеризации этилена с достаточно высокой производительностью. Показано, что введение диалкильного производного цинка повышает производительность и селективность каталитической системы по целевой фракции.

Ключевые слова

4,5-бис(дифенилфосфанил)-*H*-1,2,3-триазолы, комплексы хрома, олефины, каталитическая система, олигомеризация этилена, метилалюмоксан

Поступила: 28.07.2023

Доработана: 06.12.2023

Принята в печать: 25.01.2024

Для цитирования

Сенин А.А., Полянский К.Б., Шелоумов А.М., Афанасьев В.В., Юмашева Т.М., Рудяк К.Б., Воробьев С.В. Синтез комплексных соединений хрома на основе 4,5-бис(дифенилфосфанил)-*H*-1,2,3-триазольных лигандов и их применение для получения высших олефинов C₁₀–C₁₈. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(1):39–51. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-39-51>

RESEARCH ARTICLE

Synthesis and application of chromium complexes based on 4,5-bis(diphenylphosphanyl)-*H*-1,2,3-triazole ligands to obtain higher C₁₀–C₁₈ olefins

Aleksey A. Senin¹✉, Kirill B. Polyanskii¹, Aleksey M. Sheloumov¹, Vladimir V. Afanasiev¹, Tatiana M. Yumasheva¹, Konstantin B. Rudyak¹, Stepan V. Vorobyev²

¹ United Research and Development Center, Moscow, 119333 Russia

² National University of Oil and Gas (Gubkin University), Moscow, 119991 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: SeninAA@rdc.rosneft.ru

Abstract

Objectives. To synthesize 4,5-bis(diphenylphosphanyl)-*H*-1,2,3-triazole ligands and new chromium complexes based on them, in order to obtain a fraction of higher C₁₀–C₁₈ alpha-olefins from ethylene.

Methods. The Schlenk technique was used to obtain the target chromium complexes. Diphenylphosphanyl triazole ligands can be characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy. The composition of the final products was confirmed by elemental analysis. The liquid phase of the oligomerization reaction was studied by gas chromatography.

Results. L1–L9 ligands were obtained, and K1–K9 chromium complexes were synthesized based on the correspondent ligands using commercially available chromium (III) trichloride tris(tetrahydrofuran). The K1–K9 complexes thus obtained were tested in the process of ethylene oligomerization.

Conclusions. Chromium complexes based on 4,5-bis(diphenylphosphanyl)-*H*-1,2,3-triazoles K1–K9 were produced in high yields using the Schlenk technique. It was found that systems based on the K4–K7 and K9 complexes enable the ethylene oligomerization process to be carried out with a sufficiently high level of productivity. It was shown that the introduction of a dialkyl zinc derivative increases the performance and selectivity of the catalytic system for the target fraction.

Keywords

chromium complexes, 4,5-bis(diphenylphosphanyl)-*H*-1,2,3-triazoles, olefins, catalytic system, ethylene oligomerization

Submitted: 28.07.2023

Revised: 06.12.2023

Accepted: 25.01.2024

For citation

Senin A.A., Polyanskii K.B., Sheloumov A.M., Afanasiev V.V., Yumasheva T.M., Rudyak K.B., Vorobyev S.V. Synthesis and application of chromium complexes based on 4,5-bis(diphenylphosphanyl)-*H*-1,2,3-triazole ligands to obtain higher C₁₀–C₁₈ olefins. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(1):39–51. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-39-51>

ВВЕДЕНИЕ

Высшие альфа-олефины являются ценным многоцелевым сырьем, имеющим различные области применения. В частности, фракции C₁₀–C₁₈ применяются для получения полиальфаолефинов и добавок для смазочных материалов, спиртов для детергентов, аминов, аминоксидов, неионогенных поверхностно-активных веществ, гидравлических жидкостей, а также используются в качестве компонентов буровых растворов. Олефины C₂₀₊ могут быть сырьевыми компонентами для получения синтетических масел, смазочно-охлаждающих жидкостей, а также применяться в нефтепромышленной химии. Как правило, в этих областях не требуется использование индивидуальных олефинов, а применяется вся фракция тяжелых линейных терминальных алкенов [1, 2].

В отличие от существующих высокоселективных процессов ди-, три- и тетрамеризации этилена, селективные процессы получения индивидуальных альфа-олефинов с высокой молекулярной массой в настоящее время не разработаны. Согласно общепринятому механизму [3], это объясняется невозможностью последовательных координации и циклизации более трех-четырёх молекул этилена в процессе каталитического цикла из-за стерических препятствий и термодинамических ограничений процесса олигомеризации этилена.

В современной научной и патентной литературе существует не так много примеров описаний процессов олигомеризации этилена, в которых продукты реакции содержат значительные количества фракций тяжелых олефинов [4–7]. Известно, что комплексы Fe(II), Fe(III), а также комплексы Cr(III),

содержащие тридентатный лиганд с бензимидазольными и пиридилными фрагментами, активированные метилалюмоксаном (MAO) или модифицированным MAO (МMAO), способны катализировать олигомеризацию этилена с образованием фракций C₈₊ и C₁₀₊ олефинов в мягких условиях [8–10]. Каталитические системы на основе комплексов хрома с дифосфиновыми лигандами проявляют высокую активность в процессе тримеризации этилена в 1-гексен [11].

Целью нашей работы является синтез 4,5-бис(дифенилфосфанил)-*H*-1,2,3-триазольных лигандов и на их основе комплексов хрома для получения фракции высших альфа-олефинов C₁₀–C₁₈ из этилена.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Работы по синтезу соединений и приготовлению каталитических систем проводились в инертной атмосфере с использованием техники Шленка. Исходные растворители (тетрагидрофуран (ТГФ) (х.ч., Химмед, Россия), толуол (ос.ч., Химмед, Россия), гексан (х.ч., Химмед, Россия)), использованные для синтеза, очищали кипячением и перегонкой над натрием с бензофенон-кетилом при атмосферном давлении в токе аргона. Дифенил(хлор)фосфин (95%, Acros Organics, Бельгия) был перегнан в вакууме (температура кипения $T_{\text{кип.}} = 124\text{--}126^\circ\text{C}$ при 3 мм. рт. ст.). Ацетон (ос.ч., Химмед, Россия), хлороформ (х.ч., стабилизирован 0.6–1.0% EtOH, Химмед, Россия), этилацетат (х.ч., Химмед, Россия), метанол (Labscan, HPLC-grade), хлористый метилен (х.ч., Химмед, Россия) использовались без дополнительной очистки. Трихлоридтрис(тетрагидрофуран) хрома(III) (Cr(THF)₃Cl₃) (98%, Acros Organics, Бельгия), MAO (10% раствор в толуоле, Sigma-Aldrich, США), диэтилцинк (ZnEt₂) (1.5 М раствор в толуоле, Sigma-Aldrich, США), *n*-пентадекан (99%, Sigma-Aldrich, США), иодид меди(I) (98%, Acros Organics, Бельгия), водный раствор пероксида водорода (35%, Acros Organics, Бельгия), азид натрия (ос.ч., Химмед, Россия), трихлорсилан (99%, Acros Organics, Бельгия), иодистый метил (99%, Sigma-Aldrich, США), *n*-бутил хлорид (99%, Sigma-Aldrich, США), иодид натрия (ос.ч., Химмед, Россия), *n*-гексил иодид (98%), *n*-октил хлорид (99%), силикагель (Sigma-Aldrich, США, 60 А), пиридин (97%, Acros Organics, Бельгия), карбид кальция (98%, Acros Organics, Бельгия), триэтиламин (99%, Acros Organics, Бельгия) использовались без дополнительной очистки. Дибромобис(трифенилфосфин) никель(II) (NiBr₂(PPh₃)₂) был получен из бромида никеля(II) (98%, Acros Organics, Бельгия) и трифенилфосфина (99+%, Acros Organics, Бельгия) по методике, описанной в [12], алкилазиды были

получены из соответствующих коммерчески доступных алкилгалогенидов (Sigma-Aldrich, США). Этилен (Мостехгаз, Россия) пропускали через три последовательно соединенные колонки, заполненные активированным углем (Химмед, Россия) и цеолитами (3А и 13Х, Химмед, Россия). Аргон (Московский газоперерабатывающий завод, Россия) высокой чистоты дополнительно очищали пропуском через три последовательно соединенные колонки, заполненные цеолитами (3А и 13Х), оксидом меди (CuO, восстановленный до Cu, Химмед, Россия), и применяли финишную очистку SE35KF фирмы Entegris (США). Это обеспечивает остаточное содержание кислорода, воды, СО и др. на уровне 1 млрд⁻¹. Чистоту полученных соединений определяли методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ¹H и ³¹P{¹H}.

Спектры ЯМР ¹H и ³¹P{¹H} регистрировали на приборе Bruker Avance-400 (Bruker Corporation, США) в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии наук, используя тетраметилсилан как внутренний стандарт и 85% H₃PO₄ как внешний стандарт соответственно. Элементный анализ выполняли на элементном анализаторе CHNS-O Analyzer Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, Великобритания). Температуры плавления измеряли капиллярным методом на приборе Electrothermal IA 9000 Series (Thermo Fisher Scientific, Великобритания). Исследования проводили в Аналитической лаборатории ООО «РН-ЦИР».

Анализ жидкой фазы реакционной смеси, содержащей продукты олигомеризации этилена, осуществляли на газовом хроматографе Focus GC (ThermoFinnigan, США) с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой DB5 MS (длиной 50 м и диаметром 0.2 мм), с максимальной рабочей температурой 340°C. Содержание индивидуальных компонентов в смеси продуктов олигомеризации этилена определяли методом внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали *n*-декан. Ввод пробы осуществляли микрошприцом Hamilton (США), объем вводимой пробы составлял 0.2–0.3 мкл.

Режим программирования термостата колонок: начальная температура 75°C, изотермический режим при 75°C — 12 мин, нагрев от 75°C до 290°C со скоростью 7°C/мин, изотермический режим при 290°C — 95 мин. Режим работы испарителя: температура 280°C; суммарный расход газа носителя (гелий) 35 мл/мин, поток деления — 50 : 1, постоянный поток газа через колонку 0.7 мл/мин.

Общая методика испытаний каталитических систем в процессе олигомеризации этилена описана ранее в статье [13].

Синтез лигандов

Методика синтез 1,2-бис(дифенилфосфанил)-ацетилена (1)

Раствор 50.0 г (0.23 моль) дифенил(хлор)фосфина, 1.30 г (6.81 ммоль) иодида меди(I), 57.4 г (0.568 моль) триэтиламина, 4.0 г (5.68 ммоль) NiBr₂(PPh₃)₂ в 100 мл толуола перемешивали при 60°C в течение 18 ч в атмосфере сухого и очищенного ацетилена, полученного из 73.0 г (1.135 моль) карбида кальция. Далее растворитель упаривали, из остатка хроматографически (силикагель, элюент — хлороформ/гексан в соотношении 1 : 10) выделяли 1,2-бис(дифенилфосфанил)ацетилен.

Выход 32.0 г (71%). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) 7.34–7.46 (13H, м, H_{Ar}), 7.60–7.73 (8H, м, H_{Ar}). ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) –32.13 (1P, с.). ЯМР ¹³C (101 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) 106.9, 128.7, 129.2, 132.6, 132.8, 135.7. C₂₆H₂₀P₂. Вычислено (%): С 79.18; Н 5.11. Найдено (%): С 79.13; Н 5.19.

Методика синтез ацетилен-1,2-диилбис(дифенилфосфиноксида) (2)

К охлажденному до 5°C раствору 10.0 г (25.4 ммоль) соединения **1** в 100 мл ТГФ при перемешивании прикапывали 6.51 мл (76.1 ммоль) 35% водного раствора перекиси водорода, затем перемешивали 30 мин. Далее прибавляли 50 мл насыщенного водного раствора тиосульфата натрия и оставляли перемешивать 30 мин, экстрагировали 3 раза по 50 мл хлороформом. Органический слой сушили над сульфатом натрия, растворитель упаривали, получили ацетилен-1,2-диилбис(дифенилфосфиноксид) в виде светло-желтого порошка.

Выход 9.30 г (86%). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) 7.45–7.55 (8H, м, H_{Ar}), 7.57–7.64 (4H, м, H_{Ar}), 7.73–7.85 (8H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) 9.78 (1P, с.). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) 99.9, 129.2, 129.7, 131.0, 131.1, 132.2, 133.3. C₂₆H₂₀P₂O₂. Вычислено (%): С 73.24; Н 4.73. Найдено (%): С 73.18; Н 4.75.

Методика синтеза (2H-1,2,3-триазол-4,5-диил)-бис(дифенилфосфиноксида) (3)

К раствору 9.30 г (21.8 ммоль) соединения **2** в 75 мл ТГФ добавляли 1.84 г (28.3 ммоль) азида натрия и перемешивали при температуре 50°C в течение 10 ч. Затем реакционную массу упаривали досуха, остаток растворяли в 100 мл воды и подкисляли до pH 5. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой 3 раза по 30 мл, сушили в вакууме.

Выход 7.80 г (76%). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) 7.45–7.55 (8H, м, H_{Ar}), 7.57–7.66 (8H, м, H_{Ar}), 7.83 (8H, дд, J = 13.83, 8.11 Гц, H_{Ar}). Спектр

ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) 9.18 (1P, с.). C₂₆H₂₁N₃P₂O₂. Вычислено (%): С 66.53; Н 4.51; N 8.95. Найдено (%): С 66.37; Н 4.49; N 8.74.

Общая методика синтеза (1-R-1H-1,2,3-триазол-4,5-диил)-бис(дифенилфосфиноксидов)

К раствору 9.30 г (21.8 ммоль) соединения **2** в 75 мл ТГФ добавляли 28.3 ммоль азида и перемешивали при температуре 50°C в течение 10 ч. Затем реакционную массу охлаждали до комнатной температуры (20°C), растворитель упаривали, остаток хроматографировали (силикагель, элюент — этилацетат/гексан в соотношении 3 : 1).

(1-гексил-1H-1,2,3-триазол-4,5-диил)-бис(дифенилфосфиноксид) (4)

Выход 8.80 г (73%). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, диметилсульфоксид-*d*₆ (DMSO-*d*₆)): δ (м.д.) 0.74–0.84 (3H, м, CH₃), 1.09–1.19 (6H, м, 3 x CH₂), 1.75 (2H, кв, J = 7.23 Гц, CH₂), 5.05 (2H, т, J = 7.31 Гц, CH₂), 7.21–7.59 (16H, м, H_{Ar}), 7.85–7.91 (4H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) 18.05 (1P, с.), 21.22 (1P, с.). C₃₂H₃₃N₃P₂O₂. Вычислено (%): С 69.43; Н 6.01; N 7.59. Найдено (%): С 69.50; Н 6.39; N 7.44.

(1-(2-октилтиоэтил)-1H-1,2,3-триазол-4,5-диил)бис(дифенилфосфиноксид) (5)

Выход 10.80 г (77%). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CD₂Cl₂): δ (м.д.) 0.92 (3H, т, J = 6.83 Гц, CH₃), 1.19–1.61 (12H, м, 6 x CH₂), 2.41–2.57 (2H, м, CH₂), 2.87–3.01 (2H, м, CH₂), 2.88–3.02 (2H, м, CH₂), 5.25 (2H, т, J = 7.31 Гц, CH₂), 7.27–7.58 (16H, м, H_{Ar}), 7.83–8.00 (4H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CD₂Cl₂): δ (м.д.) 17.00 (1P, с.), 20.88 (1P, с.). C₃₆H₄₁N₃P₂O₂S. Вычислено (%): С 67.38; Н 6.44; N 6.55. Найдено (%): С 67.57; Н 6.39; N 6.45.

Общая методика синтеза (2-(алкил)-2H-1,2,3-триазол-4,5-диил)-бис(дифенилфосфиноксидов)

К раствору 9.30 г (21.8 ммоль) соединения **2** в 75 мл ТГФ добавляли 1.84 г (28.3 ммоль) азида натрия и перемешивали при температуре 50°C в течение 10 ч. Затем реакционную массу охлаждали до комнатной температуры (20°C), выпавший осадок отфильтровывали. К фильтрату добавляли 21.8 ммоль алкилиодида, нагревали при 70°C с обратным холодильником и перемешивали в течение 8 ч. Затем реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, осадок отфильтровывали, фильтрат упаривали, остаток хроматографировали (силикагель, элюент — этилацетат/гексан в соотношении 3 : 1). В результате получены соединения **6–11**.

**(2-(метил)-2*H*-1,2,3-триазол-4,5-диил)-
бис(дифенилфосфиноксид) (6)**

Выход 6.50 г (62%). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, C₆D₆): δ (м.д.) 4.31 (3H, с, CH₃), 7.31–7.75 (20H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, C₆D₆): δ (м.д.) 18.65 (1P, с). C₂₇H₂₃N₃P₂O₂. Вычислено (%): С 67.08; Н 4.80; N 8.69. Найдено (%): С 67.00; Н 4.79; N 8.64.

**(2-(бутил)-2*H*-1,2,3-триазол-4,5-диил)-
бис(дифенилфосфиноксид) (7)**

Выход 7.60 г (66%). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) 0.91 (3H, т, *J* = 7.31 Гц, CH₃), 1.28–1.34 (2H, м, CH₂), 1.93 (2H, кв, *J* = 7.15 Гц, CH₂), 4.50 (2H, т, *J* = 7.15 Гц, CH₂), 7.31–7.36 (8H, м, H_{Ar}), 7.43–7.50 (4H, м, H_{Ar}), 7.67–7.73 (8H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) 21.81 (1P, с). C₃₀H₂₉N₃P₂O₂. Вычислено (%): С 68.56; Н 5.56; N 8.00. Найдено (%): С 68.47; Н 5.60; N 7.95.

**(2-(гексил)-2*H*-1,2,3-триазол-4,5-диил)-
бис(дифенилфосфиноксид) (8)**

Выход 8.60 г (71%). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, DMSO-*d*₆): δ (м.д.) 0.93 (3H, т, *J* = 6.83 Гц, CH₃), 1.31–1.38 (4H, м, 2 x CH₂), 1.77–1.87 (2H, м, CH₂), 3.17–3.30 (2H, м, CH₂), 4.53 (2H, т, *J* = 6.83 Гц, CH₂), 7.33–7.46 (8H, м, H_{Ar}), 7.51–7.58 (4H, м, H_{Ar}), 7.62–7.66 (8H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, DMSO-*d*₆): δ (м.д.) 17.90 (1P, с). C₃₂H₃₃N₃P₂O₂. Вычислено (%): С 69.43; Н 6.01; N 7.59. Найдено (%): С 69.40; Н 6.09; N 7.57.

**(2-(октил)-2*H*-1,2,3-триазол-4,5-диил)-
бис(дифенилфосфиноксид) (9)**

Выход 8.50 г (67%). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, DMSO-*d*₆): δ (м.д.) 0.79–0.92 (3H, м, CH₃), 1.10–1.35 (4H, м, 2 x CH₂), 1.68–1.91 (6H, м, 3 x CH₂), 3.12–3.26 (2H, м, CH₂), 4.50 (2H, т, *J* = 6.99 Гц, CH₂), 7.34–7.47 (8H, м, H_{Ar}), 7.45–7.55 (4H, м, H_{Ar}), 7.65–7.78 (8H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, DMSO-*d*₆): δ (м.д.) 17.62 (1P, с). C₃₄H₃₇N₃P₂O₂. Вычислено (%): С 70.21; Н 6.41; N 7.22. Найдено (%): С 70.21; Н 6.45; N 7.19.

**(2-(аллил)-2*H*-1,2,3-триазол-4,5-диил)-
бис(дифенилфосфиноксид) (10)**

Выход 8.30 г (75%). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CD₂Cl₂): δ (м.д.) 5.40 (2H, д, *J* = 6.36 Гц, CH₂), 5.22–5.35 (2H, м, =CH₂), 6.0–6.13 (1H, м, =CH), 7.35–7.38 (8H, м, H_{Ar}), 7.48–7.58 (4H, м, H_{Ar}), 7.61–7.74 (12H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CD₂Cl₂): δ (м.д.) 18.37 (1P, с). C₂₉H₂₅N₃P₂O₂. Вычислено (%): С 68.37; Н 4.95; N 8.25. Найдено (%): С 68.29; Н 4.91; N 8.23

**(2-(гекс-5-ен-1-ил)-2*H*-1,2,3-триазол-
4,5-диил)бис(дифенилфосфиноксид) (11)**

Выход 7.85 г (65%). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, DMSO-*d*₆): δ (м.д.) 1.07–1.30 (2H, м, CH₂), 1.77–1.85 (2H, м, CH₂), 1.87–1.95 (2H, м, CH₂), 4.54 (2H, т, *J* = 6.68 Гц, CH₂CH=CH₂), 4.89–4.96 (2H, м, CH=CH₂), 5.63–5.75 (1H, м, CH=CH₂), 7.39–7.48 (8H, м, H_{Ar}), 7.55 (12H, д, *J* = 11.44 Гц). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, DMSO-*d*₆): δ (м.д.) 15.82 (1P, с). C₃₂H₃₁N₃P₂O₂. Вычислено (%): С 69.68; Н 5.67; N 7.62. Найдено (%): С 69.67; Н 5.59; N 7.57.

**Общая методика восстановления
дифенилфосфиноксидов
для получения лигандов L1–L9**

В трехгорлую круглодонную колбу на 250 мл, снабженную магнитным якорем, линией подачи инертного газа и капельной воронкой загружали 0.014 моль одного из соединений **3–11** и 75 мл абсолютного толуола. К полученному раствору в атмосфере аргона прикапывали 11.5 г (0.085 моль) трихлорсилана, а затем 20.1 г (0.255 моль) пиридина. Реакционную смесь перемешивали при 90°C в течение 2 ч, затем фильтровали, фильтрат упаривали, остаток хроматографировали (силикагель, элюент — этилацетат/гексан в соотношении 1 : 10). В результате получены лиганды **L1–L9**.

**4,5-бис(дифенилфосфанил)-
2*H*-1,2,3-триазол (L1)**

Выход 2.50 г (41%). Фактор удерживания *R*_f = 0.22 (Sorbfil (ИМИД, Россия)), элюент — этилацетат/гексан = 1 : 2. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) 7.21–7.56 (20H, м, H_{Ar}), 12.42 (1H, уш.с, NH). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) –36.26 (1P, с), –32.49 (1P, с). C₂₆H₂₁N₃P₂. Вычислено (%): С 71.39; Н 4.84; N 9.61. Найдено (%): С 71.37; Н 4.79; N 9.64.

**4,5-бис(дифенилфосфанил)-
1-гексил-1*H*-1,2,3-триазол (L2)**

Выход 5.46 г (74%). *R*_f = 0.37 (Sorbfil), элюент — этилацетат/гексан = 1 : 2. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) 0.80–0.87 (3H, м, CH₃), 1.10–1.23 (6H, м, 3 x CH₂), 1.65–1.69 (2H, м, CH₂), 4.40 (2H, т, *J* = 7.63 Гц, CH₂), 7.19–7.36 (20H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) –36.09 (1P, м). C₃₂H₃₃N₃P₂. Вычислено (%): С 73.69; Н 6.38; N 8.06. Найдено (%): С 73.87; Н 6.49; N 7.94.

**4,5-бис(дифенилфосфанил)-
1-((2-октилтио)этил)-1*H*-1,2,3-триазол (L3)**

Выход 6.50 г (76%). *R*_f = 0.41 (Sorbfil), элюент — этилацетат/гексан = 1 : 2. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц,

CDCl₃): δ (м.д.) 0.84–0.97 (3H, м, CH₃), 1.23–1.55 (12H, м, 6 x CH₂), 2.38–2.47 (2H, м, CH₂), 2.76–2.85 (2H, м, CH₂), 4.66 (2H, т, *J* = 7.63 Гц, CH₂), 7.27–7.41 (20H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) –36.09 (1P, с). C₃₆H₄₁N₃P₂S. Вычислено (%): С 70.91; Н 6.78; N 6.89. Найдено (%): С 70.87; Н 6.79; N 6.82.

4,5-бис(дифенилфосфанил)- 2-(метил)-2*H*-1,2,3-триазол (L4)

Выход 4.30 г (68%). *R*_f = 0.33 (Sorbfil), элюент — этилацетат/гексан = 1 : 2. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) 4.23 (3H, м, CH₃), 7.24–7.31 (12H, м, H_{Ar}), 7.36–7.44 (8H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (202 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) –34.29 (1P, с). C₂₇H₂₃N₃P₂. Вычислено (%): С 71.83; Н 5.14; N 9.31. Найдено (%): С 71.85; Н 5.29; N 9.34.

4,5-бис(дифенилфосфанил)- 2-(бутил)-2*H*-1,2,3-триазол (L5)

Выход 4.40 г (64%). *R*_f = 0.35 (Sorbfil), элюент — этилацетат/гексан = 1 : 2. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CD₂Cl₂): δ (м.д.) 0.90–0.96 (3H, м, CH₃), 1.25–1.35 (2H, м, CH₂), 1.88–1.96 (2H, м, CH₂), 4.47 (2H, т, *J* = 7.13 Гц, CH₂), 7.24–7.30 (12H, м, H_{Ar}), 7.37–7.44 (8H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (202 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) –34.10 (1P, с). C₃₀H₂₉N₃P₂. Вычислено (%): С 73.01; Н 5.92; N 8.51. Найдено (%): С 73.07; Н 5.84; N 8.50.

4,5-бис(дифенилфосфанил)- 2-(гексил)-2*H*-1,2,3-триазол (L6)

Выход 5.53 г (75%). *R*_f = 0.37 (Sorbfil), элюент — этилацетат/гексан = 1 : 2. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CD₂Cl₂): δ (м.д.) 0.89–0.97 (3H, м, CH₃), 1.25–1.36 (6H, м, 3 x CH₂), 1.90–2.03 (2H, м, CH₂), 4.50 (2H, т, *J* = 6.99 Гц, CH₂), 7.28–7.46 (20H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CD₂Cl₂): δ (м.д.) –34.02 (1P, с). C₃₂H₃₃N₃P₂. Вычислено (%): С 73.69; Н 6.38; N 8.06. Найдено (%): С 73.70; Н 6.39; N 7.97.

4,5-бис(дифенилфосфанил)- 2-(октил)-2*H*-1,2,3-триазол (L7)

Выход 5.23 г (68%). *R*_f = 0.40 (Sorbfil), элюент — этилацетат/гексан = 1 : 2. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CD₂Cl₂): δ (м.д.) 0.88–0.98 (3H, м, CH₃), 1.18–1.31 (10H, м, 5 x CH₂), 1.87–1.99 (2H, м, CH₂), 4.47 (2H, т, *J* = 6.99 Гц, CH₂), 7.25–7.43 (20H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CD₂Cl₂): δ (м.д.) –34.14 (1P, с). C₃₄H₃₇N₃P₂. Вычислено (%): С 74.30; Н 6.79; N 7.65. Найдено (%): С 74.37; Н 6.89; N 7.54.

4,5-бис(дифенилфосфанил)- 2-(аллил)-2*H*-1,2,3-триазол (L8)

Выход 5.00 г (75%). *R*_f = 0.34 (Sorbfil), элюент — этилацетат/гексан = 1 : 2. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CD₂Cl₂): δ (м.д.) 5.08–5.35 (4H, м, 2 x CH₂), 6.04–6.22 (1H, м, CH), 7.24–7.31 (12H, м, H_{Ar}), 7.28–7.69 (20H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CD₂Cl₂): δ (м.д.) –33.69 (1P, с). C₂₉H₂₅N₃P₂. Вычислено (%): С 72.95; Н 5.28; N 8.80. Найдено (%): С 72.94; Н 5.21; N 8.74.

4,5-бис(дифенилфосфанил)-2- (гекс-5-ен-1-ил)-2*H*-1,2,3-триазол (L9)

Выход 5.24 г (71%). *R*_f = 0.37 (Sorbfil), элюент — этилацетат/гексан = 1 : 2. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CD₂Cl₂): δ (м.д.) 1.18–1.48 (3H, м, CH₃), 1.90–2.17 (4H, м, CH₂), 4.51 (2H, т, *J* = 6.99 Гц, =CHCH₂), 4.87–5.17 (2H, м, CH₂=CH), 5.79 (1H, ддт, *J* = 17.05, 10.29, 6.68, 6.68 Гц, CH₂=CH), 7.24–7.53 (20H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CD₂Cl₂): δ (м.д.) –34.00 (1P, с). C₃₂H₃₁N₃P₂. Вычислено (%): С 73.98; Н 6.01; N 8.09. Найдено (%): С 73.97; Н 5.99; N 8.07.

Общая методика синтеза комплексов хрома

В 100 мл колбу Шленка, снабженную магнитным якорем, помещали 3.39 г (9.1 ммоль) комплекса Cr(THF)₃Cl₃ и 10.1 ммоль соответствующего лиганда L1–L9. Колбу вакуумировали и заполняли аргоном. В токе аргона добавляли 50 мл абсолютного ТГФ, полученную суспензию дегазировали и перемешивали при комнатной температуре (20°C) 18 ч. Растворитель упаривали, остаток промывали гексаном и сушили в вакууме. В результате получены комплексы K1–K9.

(4,5-бис(дифенилфосфанил)- 2*H*-1,2,3-триазол)-P,P)- тетрагидрофурантрихлорохром(III) (K1)

Выход 4.30 г (71%) конечного комплекса хрома K1 в виде сине-фиолетового порошка. Температура плавления *T*_{пл} > 250°C. C₃₀H₂₉Cl₃CrN₃OP₂. Вычислено (%): С 53.97; Н 4.35; N 6.29. Найдено (%): С 53.66; Н 4.26; N 6.44.

(4,5-бис(дифенилфосфанил)- 1-гексил-1*H*-1,2,3-триазол)-P,P)- тетрагидрофурантрихлорохром(III) (K2)

Выход 5.60 г (82%) конечного комплекса хрома K2, в виде сине-фиолетового порошка. *T*_{пл} > 250°C. C₃₆H₄₁Cl₃CrN₃OP₂. Вычислено (%): С 57.52; Н 5.46; N 5.59. Найдено (%): С 56.37; Н 5.29; N 5.94.

(4,5-бис(дифенилфосфанил)-1-(2-октилтио)этил)-1*H*-1,2,3-триазол-*P*,*P*)-тетрагидрофурантрихлорохром(III) (K3)

Выход 5.90 г (77%) конечного комплекса хрома **K3** в виде сине-фиолетового порошка. $T_{пл} > 250^{\circ}\text{C}$. C₄₀H₄₇Cl₃CrN₃OP₂S. Вычислено (%): С 57.34; Н 5.61; N 5.02. Найдено (%): С 56.88; Н 5.91; N 5.18.

(4,5-бис(дифенилфосфанил)-2-(метил)-2*H*-1,2,3-триазол)-*P*,*P*)-тетрагидрофурантрихлорохром(III) (K4)

Выход 4.35 г (70%) конечного комплекса хрома **K4** в виде темно-синего порошка. $T_{пл} > 250^{\circ}\text{C}$. C₃₁H₃₁Cl₃CrN₃OP₂. Вычислено (%): С 54.62; Н 4.55; N 6.16. Найдено (%): С 53.79; Н 4.24; N 6.12.

(4,5-бис(дифенилфосфанил)-2-(бутил)-2*H*-1,2,3-триазол)-*P*,*P*)-тетрагидрофурантрихлорохром(III) (K5)

Выход 4.50 г (68%) конечного комплекса хрома **K5** в виде синего порошка. $T_{пл} > 250^{\circ}\text{C}$. C₃₄H₃₇Cl₃CrN₃OP₂. Вычислено (%): С 56.43; Н 5.12; N 5.81. Найдено (%): С 55.89; Н 5.04; N 5.88.

(4,5-бис(дифенилфосфанил)-2-(гексил)-2*H*-1,2,3-триазол)-*P*,*P*)-тетрагидрофурантрихлорохром(III) (K6)

Выход 5.82 г (85%) конечного комплекса хрома **K6** в виде синего порошка. $T_{пл} > 250^{\circ}\text{C}$. C₃₆H₄₁Cl₃CrN₃OP₂. Вычислено (%): С 57.52; Н 5.46; N 5.59. Найдено (%): С 57.37; Н 5.29; N 5.44.

(4,5-бис(дифенилфосфанил)-2-(октил)-2*H*-1,2,3-триазол)-*P*,*P*)-тетрагидрофурантрихлорохром(III) (K7)

Выход 5.34 г (75%) конечного комплекса хрома **K7** в виде сине-фиолетового порошка. $T_{пл} > 250^{\circ}\text{C}$. C₃₈H₄₅Cl₃CrN₃OP₂. Вычислено (%): С 58.53; Н 5.78; N 5.39. Найдено (%): С 58.31; Н 5.56; N 5.54.

(4,5-бис(дифенилфосфанил)-2-(аллил)-2*H*-1,2,3-триазол)-*P*,*P*)-тетрагидрофурантрихлорохром(III) (K8)

Выход 5.89 г (76%) конечного комплекса хрома **K8** в виде синего порошка. $T_{пл} > 250^{\circ}\text{C}$. C₃₃H₃₃Cl₃CrN₃OP₂. Вычислено (%): С 56.01; Н 4.67; N 5.94. Найдено (%): С 56.20; Н 4.51; N 5.98.

(4,5-бис(дифенилфосфанил)-2-(гекс-5-ен-1-ил)-2*H*-1,2,3-триазол)-*P*,*P*)-тетрагидрофурантрихлорохром(III) (K9)

Выход 4.93 г (72%) конечного комплекса хрома **K9**, в виде сине-фиолетового порошка. $T_{пл} > 250^{\circ}\text{C}$. C₃₆H₃₉Cl₃CrN₃OP₂. Вычислено (%): С 57.67; Н 5.21; N 5.60. Найдено (%): С 57.29; Н 5.16; N 5.54.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез лигандов **L1–L9** осуществляли согласно схемам 1 и 2. 4,5-Дизамещенные 1,2,3-триазолы получали взаимодействием активированных алкинов с различными азидами [13, 14]. Ацетилен-1,2-диилбис(дифенилфосфин оксид) (**2**) — ключевое соединение для синтеза всего ряда лигандов — был получен взаимодействием дифенилхлорфосфина с ацетиленом в присутствии солей меди и никеля с последующим окислением дифенилфосфанилацетилена водным раствором пероксида водорода.

NH-триазол **L1** синтезировали восстановлением в системе трихлорсилан–пиридин соответствующего дифенилфосфиноксида, полученного из ацетилен-1,2-диилбис(дифенилфосфиноксида) и азида натрия.

Для получения **L2** и **L3** ацетилен-1,2-диилбис(дифенилфосфиноксид) вводили в реакцию с алкилазидами, а затем восстанавливали в системе трихлорсилан–пиридин промежуточное диоксопроизводное.

В синтезе лигандов **L4–L9** образующуюся натриевую соль триазола обрабатывали соответствующим алкилгалогенидом. В результате, после хроматографического выделения, полученные дифенилфосфин-оксиды были восстановлены. Известно, что 4,5-дизамещенные триазолы легко образуют комплексы с различными металлами [14–17], что обуславливает протекание реакции в мягких условиях.

Комплексы **K1–K9** были синтезированы из соответствующих лигандов **L1–L9** и коммерчески доступного источника хрома Cr(THF)₃Cl₃ с выходом до 85% (схемы 1 и 2).

Комплексы хрома **K1–K9** — парамагнитные соединения, что не позволяет использовать метод ЯМР-спектроскопии для непосредственного подтверждения их строения. Тем не менее, данные ЯМР-спектроскопии их предшественников, дифосфиновых лигандов **L1–L9**, а также данные элементного анализа **K1–K9** позволяют однозначно определить их строение и состав.

Комплексы хрома на основе полидентатных гетероатомных лигандов, в сочетании с алюминий-органическими соединениями в качестве активаторов, представляют собой высокоэффективные каталитические системы олигомеризации этилена [18, 19]. Полученные комплексы **K1–K9** были испытаны на проявление активности в процессе олигомеризации этилена при использовании метилалюмоксана в качестве инициатора. В табл. 1 представлены показатели процесса, полученные при проведении реакции олигомеризации в толуоле при рабочей температуре 95°C и давлении 2.0 МПа, т.к. ранее было показано, что комплексы хрома с полидентатными органическими лигандами в данных

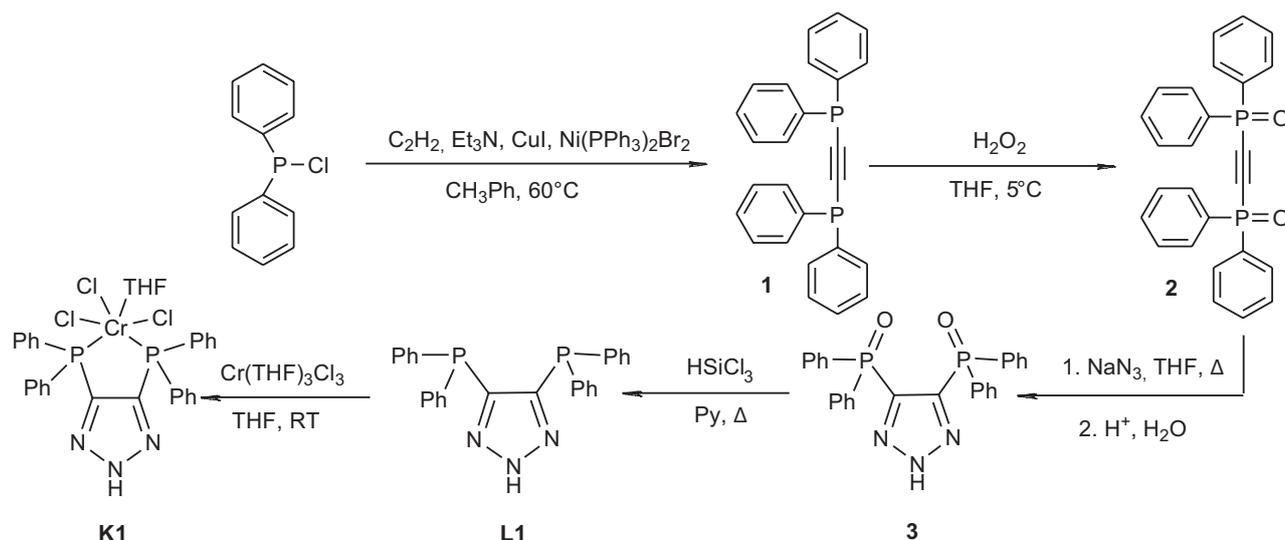


Схема 1. Синтез лиганда **L1** и комплекса **K1**

Scheme 1. Synthesis of **L1** ligand and **K1** complex

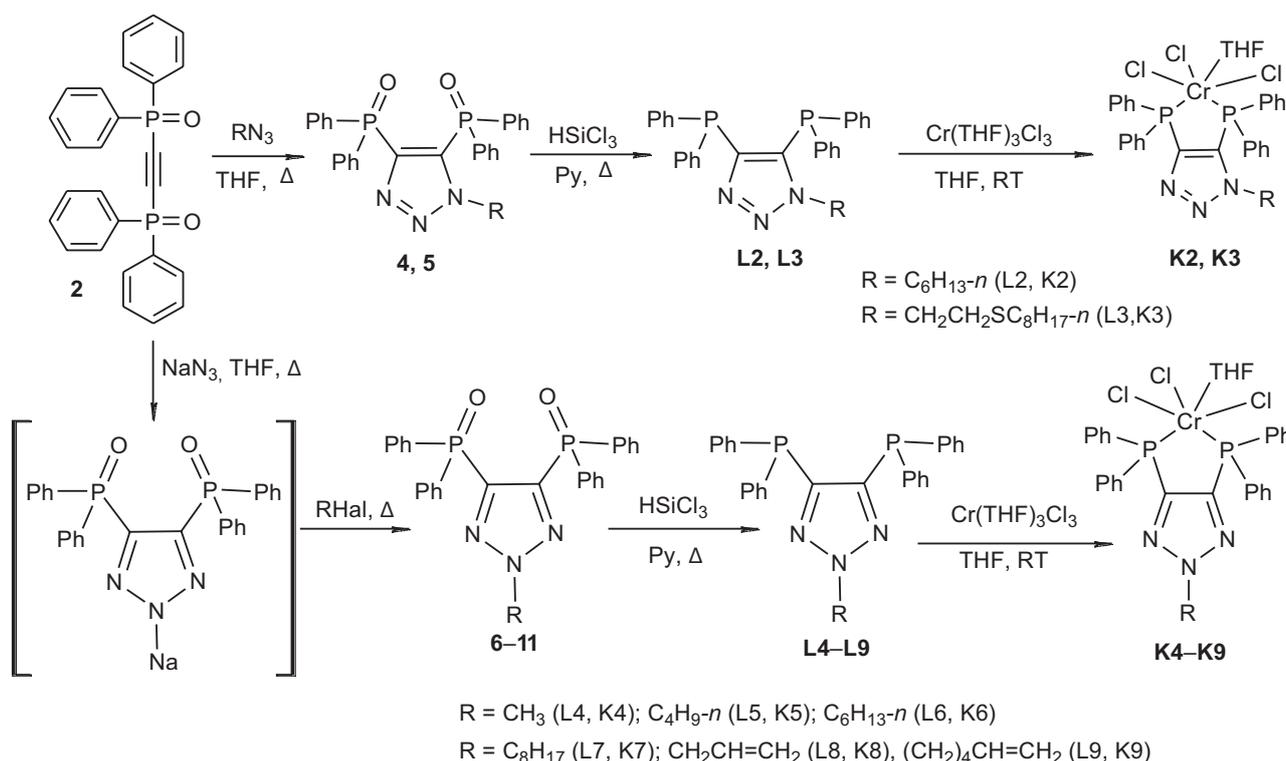


Схема 2. Синтез лигандов **L2–L9** и комплексов **K2–K9**

Scheme 2. Synthesis of **L2–L9** ligands and **K2–K9** complexes

условиях демонстрируют наибольшую производительность [11]. Процесс олигомеризации этилена при использовании комплексов **K1–K9** протекает неселективно, показатели производительности варьируются от 2.0 до 51.0 кг/т_{Cr}·ч, в зависимости от используемых соединений; значительно различается

также количество побочного полимерного продукта (табл. 1). Для всех исследуемых систем основной фракцией олефинов является фракция C₁₀–C₁₈ (от 27.0 до 47.0 мас. %), содержание фракции тяжелых олефинов C₂₀–C₃₀ в продуктах олигомеризации составляет от 4.4 до 13.0 мас. %. Селективность

процесса по конечному продукту (индивидуальному высшему альфа-олефину или фракции альфа-олефинов) определяется как условиями проведения процесса, так и в значительной степени строением и электронными свойствами органических лигандов, входящих в состав металлокомплексных катализаторов. В связи с этим среди испытанных каталитических систем можно выделить три группы: на основе комплексов **K1–K3**, **K4–K8** и **K9**. Процесс олигомеризации этилена с участием первой группы характеризуется низкой производительностью и селективностью по фракциям C₁₀–C₁₈, а также высоким содержанием полимера, что делает его неэффективным. Системы на основе **K4–K8** позволяют проводить процесс с достаточно высокой производительностью от 11.0 до 43.0 кг/г_{Cr}·ч и умеренном содержании полимерного продукта (не более 3.1 мас. %). Наилучшие показатели процесса демонстрирует система на основе комплекса **K9** с лигандом 4,5-бис(дифенилфосфанил)-2-(гекс-5-ен-1-ил)-2*H*-1,2,3-триазолом: 47.4 и 13.0 мас. % по содержанию в продуктах фракций олефинов C₁₀–C₁₈ и C₂₀–C₃₀ с производительностью более 50 кг/г_{Cr}·ч.

Из литературных данных известно, что использование добавок цинкорганических соединений к каталитической системе олигомеризации этилена Cr(PNP)Cl₃/MAO (PNP = Ph₂PN(*i*-Pr)PPh₂)

способствует увеличению производительности и селективности процесса по фракции олигомеров C₁₀–C₂₂ (35–60 мас. %), а также снижает количество побочно образующегося полиэтилена и его молекулярный вес [5]. Основываясь на данном факте, нами был использован раствор диэтилцинка в качестве соактиватора для каталитической системы на основе комплекса **K7** и MAO (табл. 2) при температуре 95°C и давлении 2.0 МПа с целью увеличения производительности процесса и снижения выхода полимерного продукта. В результате показано, что увеличение соотношения диэтилцинка в составе каталитической системы до мольного соотношения [Cr] : [MAO] : [ZnEt₂] = 1 : 850 : 300 приводит к снижению полимерного продукта до 0.2 мас. % и росту селективности по фракции C₁₀–C₁₈ до 49.1 мас. % с увеличением производительности до 57.9 кг/г_{Cr}·ч.

Нами изучено влияние температуры на проведение процесса олигомеризации для каталитической системы с соотношением компонентов [Cr] : [MAO] : [ZnEt₂] = 1 : 850 : 300 (табл. 3). В результате показано, что снижение температуры до 45°C приводит к увеличению выхода побочного полимерного продукта, снижению селективности по фракции C₁₀–C₁₈ до 46.3 мас. % и падению производительности процесса в 2.5 раза. Увеличение температуры до 110°C также приводит к снижению

Таблица 1. Результаты тестирования каталитических систем на основе комплексов **K1–K9**, активируемых метилалюмоксаном, в реакции олигомеризации этилена

Table 1. Results of testing of catalytic systems based on **K1–K9** complexes activated by methylalumoxane in the reaction of oligomerization of ethylene

Комплекс Complex	Производительность кг/г _{Cr} ·ч Productivity, kg/g _{Cr} ·h	Селективность, мас. % Selectivity, wt %						
		Полимер Polymer	C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀ –C ₁₈	C ₂₀ –C ₃₀	C ₃₀₊
K1	5.0	5.3	16.7	13.4	14.3	40.2	9.1	1.0
K2	2.0	10.5	28.5	13.3	13.9	29.4	4.4	–
K3	3.0	18.9	15.2	10.0	18.5	27.0	10.5	–
K4	43.0	1.4	10.4	16.6	15.5	46.8	8.8	0.5
K5	17.0	3.1	9.3	14.9	14.2	46.4	11.2	0.9
K6	28.0	1.9	10.8	17.2	16.0	46.9	6.8	0.4
K7	21.0	1.7	9.5	14.9	14.8	46.7	11.7	0.7
K8	11.0	1.6	11.4	13.9	14.6	44.7	12.2	1.6
K9	51.0	1.9	8.5	14.6	14.6	47.4	13.0	–

Условия проведения экспериментов: автоклав объемом 75 мл с магнитной мешалкой, растворитель — толуол (25.0 мл), загрузка комплексов хрома **K1–K9** — 0.85 мкмоль, активатор MAO, мольное отношение [Cr] : [MAO] = 1 : 850, температура 95°C, давление 2.0 МПа, длительность эксперимента 0.5 ч.

Experimental conditions: 75-mL autoclave with magnetic stirrer; solvent: toluene (25.0 mL); loading of chromium complexes **K1–K9**, 0.85 μmol; activator, MAO; molar ratio [Cr] : [MAO] = 1 : 850; temperature, 95°C; pressure, 2.0 MPa; duration of the experiment, 0.5 h.

Таблица 2. Влияние диэтилцинка в качестве соактиватора каталитической системы олигомеризации этилена на основе комплекса **K7****Table 2.** Effect of diethylzinc as a coactivator of the catalytic system of ethylene oligomerization based on the **K7** complex

Мольное соотношение [Cr] : [MAO] : [ZnEt ₂] Molar ratio [Cr] : [MAO] : [ZnEt ₂]	Производительность, кг/г _{Cr} ·ч Productivity, kg/g _{Cr} ·h	Селективность, мас. % Selectivity, wt %						
		Полимер Polymer	C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀ –C ₁₈	C ₂₀ –C ₃₀	C ₃₀₊
1 : 850 : 0	21.0	1.7	9.5	14.9	14.8	46.7	11.7	0.7
1 : 850 : 100	54.7	1.3	9.0	16.4	15.4	50.5	7.1	0.3
1 : 850 : 300	57.9	0.2	10.0	16.7	14.7	49.1	8.8	0.5
1 : 850 : 600	44.5	–	11.5	18.2	15.1	47.5	7.3	0.4

Условия проведения экспериментов: автоклав объемом 75 мл с магнитной мешалкой, растворитель — толуол (25.0 мл), загрузка комплексов хрома **K7** — 0.85 мкмоль, активатор MAO, соактиватор ZnEt₂, температура 95°C, давление 2.0 МПа, длительность эксперимента 0.5 ч.

Experimental conditions: 75-mL autoclave with magnetic stirrer; solvent, toluene (25.0 mL); loading of chromium complexes **K7**, 0.85 μmol; activator, MAO; coactivator, ZnEt₂; temperature, 95°C; pressure, 2.0 MPa; duration of the experiment, 0.5 h.

Таблица 3. Показатели процесса олигомеризации этилена на основе комплекса **K7**, активируемого смесью метилалюмоксана и диэтилцинка, в зависимости от температуры**Table 3.** Parameters of the process of ethylene oligomerization based on the **K7** complex activated by a mixture of methylaluminoxane and diethylzinc at various temperatures

Температура, °C Temperature, °C	Производительность, кг/г _{Cr} ·ч Productivity, kg/g _{Cr} ·h	Селективность, мас. % Selectivity, wt %						
		Полимер Polymer	C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀ –C ₁₈	C ₂₀ –C ₃₀	C ₃₀₊
45	20.9	0.7	12.8	19.1	15.5	46.3	5.5	0.1
75	44.3	0.5	11.3	17.3	15.0	48.4	7.2	0.3
95	57.9	0.2	10.0	16.7	14.7	49.1	8.8	0.5
110	14.4	–	12.8	18.8	14.3	47.1	6.8	0.2

Условия проведения экспериментов: автоклав объемом 75 мл с магнитной мешалкой, растворитель — толуол (25.0 мл), загрузка комплекса хрома **K7** — 0.85 мкмоль, активатор MAO, соактиватор ZnEt₂, мольное отношение [Cr] : [MAO] : [ZnEt₂] = 1 : 850 : 300, давление 2.0 МПа, длительность эксперимента 0.5 ч.

Experimental conditions: 75-mL autoclave with magnetic stirrer; solvent, toluene (25.0 mL); loading of chromium complex **K7**, 0.85 μmol, activator, MAO; molar ratio [Cr] : [MAO] : [ZnEt₂] = 1 : 850 : 300; pressure, 2.0 MPa; the duration of the experiment, 0.5 h.

селективности процесса по фракциями C₁₀–C₁₈, при этом производительность снижется до 14.4 кг/г_{Cr}·ч. Тем самым показано, что оптимальным температурным режимом процесса олигомеризации с использованием комплекса **K7**, активированного метилалюмоксаном и диэтилцинком, является температура 95°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена методика получения бис(дифенилфосфанил)триазольных лигандов **L1–L9** из коммерчески доступных соединений, которая позволяет вводить в триазольный фрагмент алкильные и алкенильные заместители с различной длиной

углеродной цепи, что улучшает растворимость комплексов хрома в реакционной среде, а также влияет на стерические и электронные свойства лигандов, регулирующих каталитическую активность и селективность процесса олигомеризации этилена. Синтезированы новые комплексы хрома **K1–K9** на основе 4,5-бис(дифенилфосфанил)-*H*-1,2,3-триазолов (выходы 69–85%). Исследован процесс олигомеризации этилена с использованием каталитических систем на их основе. Установлено, что системы на основе комплексов **K4–K7** и **K9** позволяют проводить процесс олигомеризации этилена с достаточно высокой производительностью (до 51.0 кг/г_{Cr}·ч). Максимальная селективность по олефинам C₁₀–C₁₈ и C₂₀–C₃₀ отмечена для каталитической системы

на основе комплекса **K9** с гексенитриазольным лигандом. Показано, что введение диэтилцинка в качестве соактиватора каталитической системы на основе комплекса **K7** приводит к увеличению производительности системы и увеличению селективности по фракции тяжелых олефинов. Дальнейшее исследование каталитических систем на основе 4,5-бис(дифенилфосфанил)-*H*-1,2,3-триазолов является перспективным при определении закономерностей протекания процесса олигомеризации, а также в создании катализаторов получения линейных альфа-олефинов с высокой селективностью по фракции высших альфа-олефинов, предназначенных для синтеза синтетических масел и топливных присадок.

Вклад авторов

А. А. Сенин – проведение экспериментов по синтезу комплексных соединений и олигомеризации этилена, систематизация и обработка полученных результатов, написание текста статьи.

К. Б. Полянский – проведение экспериментов по синтезу лигандов и комплексных соединений, систематизация и обработка полученных результатов, написание текста статьи.

А. М. Шелоумов – обзор публикаций по теме статьи, написание текста статьи.

В. В. Афанасьев – разработка концепции исследования и систематизация полученных результатов, подготовка материалов к публикации.

Т. М. Юмашева – разработка концепции исследования, научное руководство на всех этапах работ.

К. Б. Рудяк – руководство на всех этапах работ.

С. В. Воробьев – критический пересмотр с внесением ценного интеллектуального содержания статьи, подготовка материалов к публикации.

Authors' contributions

A.A. Senin – conducting experiments on the synthesis complex compounds and oligomerization of ethylene, systematization and processing of the results obtained, and writing the text of the article.

K.B. Polyanskii – conducting experiments on the synthesis of ligands and complex compounds, systematization and processing of the results obtained, and writing the text of the article.

A.M. Sheloumov – review of publications on the topic of the article, writing the text of the article.

V.V. Afanasiev – development of the research concept and systematization of the results obtained, and preparation of materials for publication.

T.M. Yumasheva – development of the research concept and scientific guidance at all stages of the study.

K.B. Rudyak – guidance at all stages of the study.

S.V. Vorobyev – critical revision with the introduction of valuable intellectual content in the article and preparation of materials for publication.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Singh T., Naveen S.M. A review paper on production of linear alpha-olefins by undergoing oligomerization of ethylene. *Int. J. Eng. Appl. Sci. Technol.* 2017;2(4):83–86.
2. Golub' F.S., Bolotov V.A., Parmon V.N. Current Trends in the Processing of Linear Alpha Olefins into Technologically Important Products: Part 2. *Catal. Ind.* 2021;13(3):203–215. <https://doi.org/10.1134/S2070050421030053>
3. Bariashir C., Huang C., Solan G.A., Sun W-H. Recent advances in homogeneous chromium catalyst design for ethylene tri-, tetra-, oligo- and polymerization. *Coord. Chem. Rev.* 2019;385:208–229. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.01.019>
4. Ittel S.D. *Lubricant Component*: US Pat. 2013/0012675 A1. Publ. 10.01.2013.
5. Son K., Waymouth R.M. Selective Ethylene Oligomerization in the Presence of ZnR₂: Synthesis of Terminally-Functionalized Ethylene Oligomers. *Organometallics.* 2010;29(16):3515–3520. <https://doi.org/10.1021/om100503v>
6. Liu J., Wang J., Chen L., Zhang N., Lan T., Wang L. Ethylene Oligomerization Study Bearing Nickel(II) and Cobalt(II) Complexes with N, O-Donor Schiff Bases as Ligands. *ChemistrySelect.* 2019;4(47):13959–13963. <https://doi.org/10.1002/slct.201903599>
7. Tembe G.L., Pillai S.M., Satish S., Ravindranathan M. *Process for the Preparation of Low Molecular Weight Alpha Olefins*: US Pat. 6013850. Publ. 01.11.2000.

REFERENCES

1. Singh T., Naveen S.M. A review paper on production of linear alpha-olefins by undergoing oligomerization of ethylene. *Int. J. Eng. Appl. Sci. Technol.* 2017;2(4):83–86.
2. Golub' F.S., Bolotov V.A., Parmon V.N. Current Trends in the Processing of Linear Alpha Olefins into Technologically Important Products: Part 2. *Catal. Ind.* 2021;13(3):203–215. <https://doi.org/10.1134/S2070050421030053>
3. Bariashir C., Huang C., Solan G.A., Sun W-H. Recent advances in homogeneous chromium catalyst design for ethylene tri-, tetra-, oligo- and polymerization. *Coord. Chem. Rev.* 2019;385:208–229. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.01.019>
4. Ittel S.D. *Lubricant Component*: US Pat. 2013/0012675 A1. Publ. 10.01.2013.
5. Son K., Waymouth R.M. Selective Ethylene Oligomerization in the Presence of ZnR₂: Synthesis of Terminally-Functionalized Ethylene Oligomers. *Organometallics.* 2010;29(16):3515–3520. <https://doi.org/10.1021/om100503v>
6. Liu J., Wang J., Chen L., Zhang N., Lan T., Wang L. Ethylene Oligomerization Study Bearing Nickel(II) and Cobalt(II) Complexes with N, O-Donor Schiff Bases as Ligands. *ChemistrySelect.* 2019;4(47):13959–13963. <https://doi.org/10.1002/slct.201903599>
7. Tembe G.L., Pillai S.M., Satish S., Ravindranathan M. *Process for the Preparation of Low Molecular Weight Alpha Olefins*: US Pat. 6013850. Publ. 01.11.2000.

8. Xiao L., Gao R., Zhang M., Li Y., Cao X., Sun W.-H. 2-(1*H*-2-Benzimidazolyl)-6-(1-(arylimino)ethyl)pyridyl Iron(II) and Cobalt(II) Dichlorides: Syntheses, Characterizations, and Catalytic Behaviors toward Ethylene Reactivity. *Organometallics*. 2009;28(7):2225–2233. <https://doi.org/10.1021/om801141n>
9. Xiao L., Zhang M., Sun W.-H. Synthesis, characterization and ethylene oligomerization and polymerization of 2-(1*H*-2-benzimidazolyl)-6-(1-(arylimino)ethyl)pyridylchromium chlorides. *Polyhedron*. 2010;29(1):142–147. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.06.037>
10. Wang Z., Mahmood Q., Zhang W., Sun W.-H. Chapter Two – Recent progress on the tridentate iron complex catalysts for ethylene oligo-/polymerization. *Advances in Organometallic Chemistry*. 2023;79:71–86. <https://doi.org/10.1016/bs.adomc.2022.12.001>
11. Чередилин Д.Н., Шелоумов А.М., Сенин А.А., Козлова Г.А., Афанасьев В.В., Беспалова Н.Б. Каталитические системы процесса селективной тримеризации этилена для получения 1-гексена. *Нефтехимия*. 2020;60(1):61–75. <https://doi.org/10.31857/S0028242120010049>
12. Яхваров Д.Г., Ганушевич Ю.С., Сияяшин О.Г. *Новый никель-органический сигма-комплекс-прекатализатор олигомеризации этилена*: Пат. 2400488 РФ. Заявка № 2009113396/04; заявл. 09.04.2009; опубл. 27.09.2010. Бюл. № 23.
13. Чередилин Д.Н., Шелоумов А.М., Сенин А.А., Козлова Г.А., Афанасьев В.В., Беспалова Н.Б. Каталитические свойства комплексов хрома на основе 1,2-бис(дифенилфосфино)-бензола в реакции олигомеризации этилена. *Нефтехимия*. 2019;59(8):918–936. <https://doi.org/10.53392/00282421-2019-59-8-918>
14. Rheingold A.L., Liable-Sands L.M., Trofimenko S. 4,5-Bis(diphenylthiophosphinoyl)-1,2,3-triazole, LT-S2: A new varidentate ligand containing diphenylthiophosphinoyl moieties. *Inorg. Chim. Acta*. 2002;330(1):38–43. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(01\)00706-X](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(01)00706-X)
15. Slutsky Smith E.A., Molev G., Botoshansky M., Gandelman M. Modifiable bidentate systems via N–C rearrangement in triazoles. *Chem. Commun*. 2011;47(1):319–321. <https://doi.org/10.1039/c0cc02033h>
16. Radhakrishna L., Kunchur H.S., Namdeo P.K., Butcher R.J., Balakrishna M.S. New 1,2,3-triazole based bis- and trisphosphine ligands: synthesis, transition metal chemistry and catalytic studies. *Dalton Trans*. 2020;49(11):3434–3449. <https://doi.org/10.1039/C9DT04302K>
17. Hassin A., Fridman N., Gandelman M. Bidentate Triazolate-Based Ligand System: Synthesis, Coordination Modes, and Cooperative Bond Activation. *Organometallics*. 2020;39(3):425–432. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00775>
18. Zhao X., Ma X., Kong W., Zhan J. Switchable ethylene tri-/tetramerization with high catalytic performance: Subtle effect presented by P-alkyl substituent of PCCP ligands. *J. Catal*. 2022;415:95–101. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.09.030>
19. Alferov K.A., Belov G.P., Meng Y. Chromium catalysts for selective ethylene oligomerization to 1-hexene and 1-octene: Recent results. *Appl. Catal. A*. 2017;542:71–124. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.05.014>
8. Xiao L., Gao R., Zhang M., Li Y., Cao X., Sun W.-H. 2-(1*H*-2-Benzimidazolyl)-6-(1-(arylimino)ethyl)pyridyl Iron(II) and Cobalt(II) Dichlorides: Syntheses, Characterizations, and Catalytic Behaviors toward Ethylene Reactivity. *Organometallics*. 2009;28(7):2225–2233. <https://doi.org/10.1021/om801141n>
9. Xiao L., Zhang M., Sun W.-H. Synthesis, characterization and ethylene oligomerization and polymerization of 2-(1*H*-2-benzimidazolyl)-6-(1-(arylimino)ethyl)pyridylchromium chlorides. *Polyhedron*. 2010;29(1):142–147. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.06.037>
10. Wang Z., Mahmood Q., Zhang W., Sun W.-H. Chapter Two – Recent progress on the tridentate iron complex catalysts for ethylene oligo-/polymerization. *Advances in Organometallic Chemistry*. 2023;79:71–86. <https://doi.org/10.1016/bs.adomc.2022.12.001>
11. Cheredilin D.N., Sheloumov A.M., Senin A.A., Kozlova G.A., Afanas'ev V.V., Bepalova N.B. Catalytic Systems for Production of 1-Hexene by Selective Ethylene Trimerization. *Pet. Chem*. 2020;60(1):55–68. <https://doi.org/10.1134/S0965544120010041> [Original Russian Text: Cheredilin D.N., Sheloumov A.M., Senin A.A., Kozlova G.A., Afanas'ev V.V., Bepalova N.B. Catalytic Systems for Production of 1-Hexene by Selective Ethylene Trimerization. *Neftekhimiya*. 2020;60(1):61–75 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0028242120010049>].
12. Yakhvarov D.G., Ganushevich Yu.S., Sinyashin O.G. *Novyi nikel'organicheskii sigma-kompleks-prekatalizator oligomerizatsii etilena (Novel Organonickel Sigma-Complex Ethylene Oligomerization Precatalyst)*: RF Pat. 2400488. Publ. 27.09.2010 (in Russ.).
13. Cheredilin D.N., Sheloumov A.M., Senin A.A., Kozlova G.A., Afanas'ev V.V., Bepalova N.B. Catalytic Properties of Chromium Complexes Based on 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzene in the Ethylene Oligomerization Reaction. *Pet. Chem*. 2019;59(Suppl. 1): S72–S87. <https://doi.org/10.1134/S0965544119130036> [Original Russian Text: Cheredilin D.N., Sheloumov A.M., Senin A.A., Kozlova G.A., Afanas'ev V.V., Bepalova N.B. Catalytic Properties of Chromium Complexes Based on 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzene in the Ethylene Oligomerization Reaction. *Neftekhimiya*. 2019;59(8):918–936 (in Russ.). <https://doi.org/10.53392/00282421-2019-59-8-918>].
14. Rheingold A.L., Liable-Sands L.M., Trofimenko S. 4,5-Bis(diphenylthiophosphinoyl)-1,2,3-triazole, LT-S2: A new varidentate ligand containing diphenylthiophosphinoyl moieties. *Inorg. Chim. Acta*. 2002;330(1):38–43. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(01\)00706-X](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(01)00706-X)
15. Slutsky Smith E.A., Molev G., Botoshansky M., Gandelman M. Modifiable bidentate systems via N–C rearrangement in triazoles. *Chem. Commun*. 2011;47(1):319–321. <https://doi.org/10.1039/c0cc02033h>
16. Radhakrishna L., Kunchur H.S., Namdeo P.K., Butcher R.J., Balakrishna M.S. New 1,2,3-triazole based bis- and trisphosphine ligands: synthesis, transition metal chemistry and catalytic studies. *Dalton Trans*. 2020;49(11):3434–3449. <https://doi.org/10.1039/C9DT04302K>
17. Hassin A., Fridman N., Gandelman M. Bidentate Triazolate-Based Ligand System: Synthesis, Coordination Modes, and Cooperative Bond Activation. *Organometallics*. 2020;39(3):425–432. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00775>
18. Zhao X., Ma X., Kong W., Zhan J. Switchable ethylene tri-/tetramerization with high catalytic performance: Subtle effect presented by P-alkyl substituent of PCCP ligands. *J. Catal*. 2022;415:95–101. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.09.030>
19. Alferov K.A., Belov G.P., Meng Y. Chromium catalysts for selective ethylene oligomerization to 1-hexene and 1-octene: Recent results. *Appl. Catal. A*. 2017;542:71–124. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.05.014>

Об авторах

Сенин Алексей Александрович, научный сотрудник лаборатории полимерных продуктов и полимерных присадок, ООО «Объединенный центр исследований и разработок» (ООО «РН ЦИР») (119333, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 55/1, стр. 2). E-mail: SeninAA@rdc.rosneft.ru. SPIN-код РИНЦ 1408-6980, <https://orcid.org/0000-0002-0015-6588>

Полянский Кирилл Борисович, к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории полимерных продуктов и полимерных присадок, ООО «Объединенный центр исследований и разработок» (ООО «РН ЦИР») (119333, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 55/1, стр. 2). E-mail: PolyanskiyKB@rdc.rosneft.ru. SPIN-код РИНЦ 3667-1922, <https://orcid.org/0000-0002-1302-8868>

Шеломов Алексей Михайлович, к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории полимерных продуктов и полимерных присадок, ООО «Объединенный центр исследований и разработок» (ООО «РН ЦИР») (119333, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 55/1, стр. 2). E-mail: SheloumovAM@rdc.rosneft.ru. <https://orcid.org/0000-0002-6930-3451>

Афанасьев Владимир Владимирович, к.х.н., заместитель заведующего лабораторией полимерных продуктов и полимерных присадок, ООО «Объединенный центр исследований и разработок» (ООО «РН ЦИР») (119333, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 55/1, стр. 2). E-mail: AfanasievVV@rdc.rosneft.ru. <https://orcid.org/0000-0001-8388-104X>

Юмашева Татьяна Модестовна, к.х.н., заведующий лабораторией полимерных продуктов и полимерных присадок, ООО «Объединенный центр исследований и разработок» (ООО «РН ЦИР») (119333, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 55/1, стр. 2). E-mail: YumashevaTM@rdc.rosneft.ru. <https://orcid.org/0009-0002-4625-1895>

Рудяк Константин Борисович, д.т.н., генеральный директор ООО «Объединенный центр исследований и разработок» (ООО «РН ЦИР») (119333, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 55/1, стр. 2). E-mail: RudyakKB@rdc.rosneft.ru.

Воробьев Степан Владимирович, к.х.н., доцент кафедры органической химии и химии нефти, ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» (119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 65, корп. 1). E-mail: vorobyev.o@gubkin.ru. Scopus Author ID 57204359493, ResearcherID O-8748-2016, SPIN-код РИНЦ 6838-77915, <https://orcid.org/0000-0001-6042-6394>

About the authors

Aleksey A. Senin, Researcher, Laboratory of Polymer Products and Polymer Additives, United Research and Development Center (55/1-2, Leninskii pr., Moscow, 119333, Russia). E-mail: SeninAA@rdc.rosneft.ru. RSCI SPIN-code 1408-6980, <https://orcid.org/0000-0002-0015-6588>

Kirill B. Polyanski, Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher, Laboratory of Polymer Products and Polymer Additives, United Research and Development Center (55/1-2, Leninskii pr., Moscow, 119333, Russia). E-mail: PolyanskiyKB@rdc.rosneft.ru. RSCI SPIN-code 3667-1922, <https://orcid.org/0000-0002-1302-8868>

Aleksey M. Sheloumov, Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher, Laboratory of Polymer Products and Polymer Additives, United Research and Development Center (55/1-2, Leninskii pr., Moscow, 119333, Russia). E-mail: SheloumovAM@rdc.rosneft.ru. <https://orcid.org/0000-0002-6930-3451>

Vladimir V. Afanasiev, Cand. Sci. (Chem.), Deputy Head, Laboratory of Polymer Products and Polymer Additives, United Research and Development Center (55/1-2, Leninskii pr., Moscow, 119333, Russia). E-mail: AfanasievVV@rdc.rosneft.ru. <https://orcid.org/0000-0001-8388-104X>

Tatiana M. Yumasheva, Cand. Sci. (Chem.), Head of the Laboratory of Polymer Products and Polymer Additives, United Research and Development Center (55/1-2, Leninskii pr., Moscow, 119333, Russia). E-mail: YumashevaTM@rdc.rosneft.ru. <https://orcid.org/0009-0002-4625-1895>

Konstantin B. Rudyak, Dr. Sci. (Eng.), General Director, United Research and Development Center (55/1-2, Leninskii pr., Moscow, 119333, Russia). E-mail: RudyakKB@rdc.rosneft.ru

Stepan V. Vorobyev, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Organic Chemistry and Petroleum Chemistry, National University of Oil and Gas “Gubkin University” (65-1, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: vorobyev.o@gubkin.ru. Scopus Author ID 57204359493, ResearcherID O-8748-2016, RSCI SPIN-code 6838-77915, <https://orcid.org/0000-0001-6042-6394>

Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
Synthesis and processing of polymers and polymeric composites

УДК 547.245

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-52-60>



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Синтез сополимеров на основе дивинилбензола и дибензоциклобутилдиметилсилана и исследование их функциональных характеристик

А.В. Лобанова¹, К.С. Левченко², Г.Е. Адамов², П.С. Шмелин², Е.П. Гребенников², А.Д. Кирилин¹

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

² Центральный научно-исследовательский технологический институт «Техномаш», 121108 Россия

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

Аннотация

Цели. Создание новых полимерных материалов на основе кремнийорганических производных бензоциклобутена и изучение возможности их использования в качестве изолирующих диэлектрических слоев в устройствах микро- и СВЧ-электроники.

Методы. Синтез мономера дибензоциклобутилдиметилсилана (diBCB-DMS) проводился из 4-бромбензоциклобутена через стадию получения реактива Гриньяра. Сополимеры на основе дивинилбензола и diBCB-DMS получали термополимеризацией. Исследование свойств и строение полученных сополимеров проводилось с помощью термогравиметрического анализа, инфракрасной спектроскопии, ядерного магнитного резонанса (ЯМР), масс-спектрологии, а также методами высокочастотных изменений вольт-амперных характеристик и объемного резонатора.

Результаты. Синтезирован дибензоциклобутилдиметилсилан с выходом 81.5%, состав и строение которого подтверждены с помощью ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопии. Диэлектрическая проницаемость гомополимера diBCB-DMS составила ~2.6. Тангенс угла диэлектрических потерь при 1 ГГц гомополимера diBCB-DMS равен $2.3 \cdot 10^{-4}$. Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ГГц гомополимера diBCB-DMS равен $2.6 \cdot 10^{-4}$. Исследование сополимеров дивинилбензола и diBCB-DMS в разном мольном соотношении на термогравиметрическом анализаторе показало, что сополимеры способны выдерживать температуру до 470°C. Диэлектрическая проницаемость сополимеров diBCB-DMS и дивинилбензола в мольном соотношении 1 : 1 составила 2.6. Значения тангенса угла диэлектрических потерь при 1 ГГц и 10 ГГц сополимеров в мольном соотношении 1 : 1 составили $4.0 \cdot 10^{-4}$ и $5.6 \cdot 10^{-4}$ соответственно.

Выводы. Анализ полученных результатов показывает, что образцы гомополимера diBCB-DMS имеют такие же диэлектрические характеристики, как и образцы на основе diBCB-DMS и дивинилбензола, следовательно, введение дивинилбензола в структуру полимера не ухудшает диэлектрические показатели, и такие полимерные материалы можно использовать при высоких температурах.

Ключевые слова

бензоциклобутен, дивинилбензол, дибензоциклобутилдиметилсилан, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла потерь, ТГА, материалы для электроники, кремнийорганические полимеры

Поступила: 16.02.2023

Доработана: 15.06.2023

Принята в печать: 24.01.2024

Для цитирования

Лобанова А.В., Левченко К.С., Адамов Г.Е., Шмелин П.С., Гребенников Е.П., Кирилин А.Д. Синтез сополимеров на основе дивинилбензола и дибензоциклобутилдиметилсилана и исследование их функциональных характеристик. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(1):52–60. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-52-60>

RESEARCH ARTICLE

Synthesis of copolymers based on divinylbenzene and dibenzocyclobutyldimethylsilane and a study of their functional characteristics

Anna V. Lobanova¹✉, Konstantin S. Levchenko², Gregory E. Adamov², Pavel S. Smelin², Evgeniy P. Grebennikov¹, Alexey D. Kirilin¹

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

² Central Research Institute of Technology “Technomash,” 121108 Russia

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

Abstract

Objectives. To create new polymer materials based on organosilicon derivatives of benzocyclobutene and to study the possibility of their use as insulating dielectric layers in micro- and microwave electronics devices.

Methods. The synthesis of the dibenzocyclobutyldimethylsilane (diBCB-DMS) monomer was carried out from 4-brombenzocyclobutene through the production stage of the Grignard reagent. Copolymers based on divinylbenzene and dibenzocyclobutyldimethylsilane were obtained by means of thermal polymerization. The properties and structure of the copolymers thus obtained were studied using the following methods: thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR), mass spectroscopy, and by means of high-frequency measurements of volt-ampere characteristics and volumetric resonator.

Results. diBCB-DMS was synthesized with a yield of 81.5%. The composition and structure were confirmed by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. The dielectric constant of the diBCB-DMS homopolymer is ~2.6. The tangent of the dielectric loss angle at 1 GHz of the diBCB-DMS homopolymer is $2.3 \cdot 10^{-4}$. The tangent of the dielectric loss angle at 10 GHz of the diBCB-DMS homopolymer is $2.6 \cdot 10^{-4}$. The study of divinylbenzene and diBCB-DMS copolymers in different molar ratios on a thermogravimetric analyzer showed that the copolymers are able to withstand temperatures up to 470°C. The dielectric permittivity of diBCB-DMS and divinylbenzene copolymers in a molar ratio of 1 : 1 was 2.6. The values of the loss tangent at 1 and 10 GHz of copolymers in a molar ratio of 1 : 1 were $4.0 \cdot 10^{-4}$ and $5.6 \cdot 10^{-4}$, respectively.

Conclusion. Analysis of the obtained results shows that the samples of the diBCB-DMS homopolymer have the same dielectric characteristics as the samples based on diBCB-DMS and divinylbenzene, therefore, the introduction of divinylbenzene into the polymer structure does not worsen the dielectric parameters and such polymer materials can be used at high temperatures.

Keywords

benzocyclobutene, divinylbenzene, dibenzocyclobutyldimethylsilane, dielectric permittivity, loss tangent, TGA, materials for electronics, organosilicon polymers

Submitted: 16.02.2023

Revised: 15.06.2023

Accepted: 24.01.2024

For citation

Lobanova A.V., Levchenko K.S., Adamov G.E., Smelin P.S., Grebennikov E.P., Kirilin A.D. Synthesis of copolymers based on divinylbenzene and dibenzocyclobutyldimethylsilane and a study of their functional characteristics. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(1):52–60. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-52-60>

ВВЕДЕНИЕ

Высокий интерес к созданию новых полимерных материалов на основе кремнийорганических производных бензоциклобутена обусловлен его низкой диэлектрической постоянной (2.65), высоким напряжением пробоя (5.3 МВ/см), высокой термической стабильностью (около 470°C), низким поглощением влаги и хорошими механическими свойствами. Данные свойства позволяют применять материалы на основе бензоциклобутена в качестве изолирующих диэлектрических слоев для создания электронных и электрооптических компонентов, в том числе OLED устройств [1],

полимерных волноводов [2] и т.д. Кроме того, на их основе изготавливаются микро- и СВЧ-электронные устройства, объемные интегральные схемы [3], полосовые фильтры [4], а также устройства по технологии MEMS-on-CMOS [5]. Данные устройства широко применяются в военной и космической отраслях. Спрос на подобные материалы увеличивается с каждым годом, поэтому разработка и исследование новых полимерных материалов на основе бензоциклобутена являются актуальными задачами.

Синтез мономеров кремнийорганических производных бензоциклобутена осуществляется несколькими

методами: реакцией Хека [6–8], реакцией Пирса–Рубинштейна [9–11], гидросилированием с добавлением катализатора Карстедта [12] и через стадию получения реактива Гриньяра [13, 14]. Наиболее удобным в лабораторных условиях является синтез через стадию получения реактива Гриньяра, так как он не требует применения дорогих катализаторов. Именно поэтому в данной работе был синтезирован мономер дибензоциклобутилдиметилсилан (diBCB-DMS) с использованием реактива Гриньяра.

В настоящем исследовании была поставлена задача создания новых полимерных материалов на основе кремнийорганических производных бензоциклобутена и изучение возможности их использования в качестве изолирующих диэлектрических слоев в устройствах микро- и СВЧ-электроники.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер diBCB-DMS синтезирован по методу, описанному в работе [15]. Все реагенты были закуплены в *Sigma-Aldrich* (США). Диметилдихлорсилан был закуплен в *abc GmbH* (Карлсруэ, Германия).

Синтез diBCB-DMS проводился в две стадии (рис. 1).

Для получения реактива Гриньяра в колбу со свежеперегнанным сухим тетрагидрофураном (800 мл)

и смесью порошка из магния (0.9 моль) и йода (0.04 моль) добавляли по каплям при интенсивном перемешивании 4-бромбензоциклобутен (0.9 моль) с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 40°C. Полученную смесь перемешивали еще 2 ч при данной температуре, а затем колбу помещали в ледяную баню и охлаждали до 0°C. После охлаждения смеси по каплям добавляли диметилдихлорсилан (0.45 моль) с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 10°C. Затем ледяную баню убрали, и смесь оставляли при комнатной температуре (20°C) на ночь. На следующий день смесь разбавляли гексаном (100 мл). Получившийся осадок отфильтровывали с помощью колонки, заполненной силикагелем, и промывали несколькими порциями гексана. Фильтрат концентрировали на роторном испарителе. Оставшийся продукт очищали с помощью вакуумной перегонки. Все реакционные смеси анализировали методом тонкослойной хроматографии на пластинках Merck Silica gel 60 F254 UV-254 plates (*Merck*, Германия). Состав и строение полученного соединения была подтверждена методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и инфракрасной (ИК) спектроскопии.

Первая схема получения сополимеров показана на рис. 2. По данной схеме изготавливались образцы

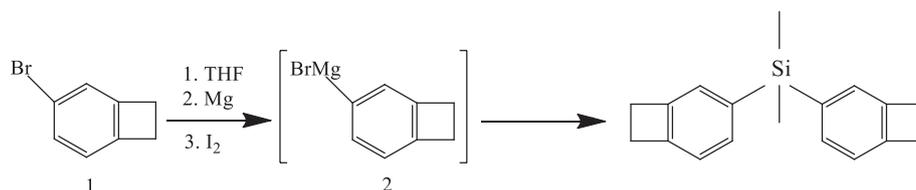


Рис. 1. Схема синтеза diBCB-DMS [15]

Fig. 1. Dibenzocyclobutyldimethylsilane (diBCB-DMS) synthesis scheme [15]

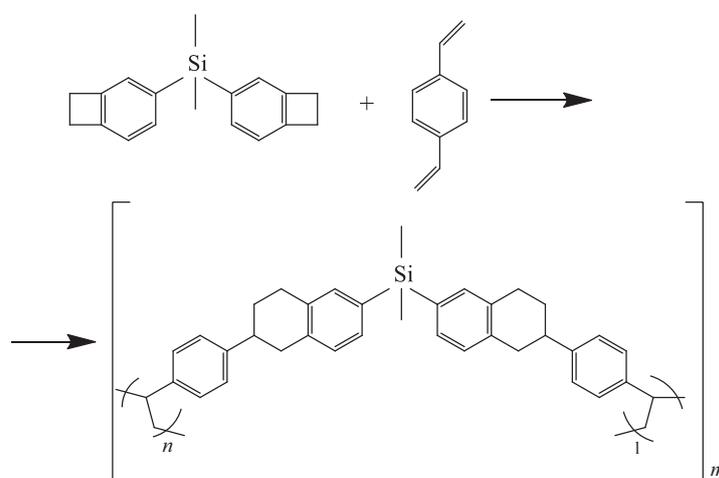


Рис. 2. Схема получения сополимеров diBCB-DMS и дивинилбензола

Fig. 2. Scheme for obtaining diBCB-DMS and divinylbenzene copolymers

для исследования термостабильности с разным молярным соотношением. Состав смеси изменяли с помощью добавления diBCB-DMS, начиная с 5% молей до 25% молей.

Для изготовления образцов смесь помещали в тигель в атмосфере аргона. Тигли помещали в печь при 160–165°C на 30 мин. Затем проводили конечную термическую обработку образцов при температуре 250°C в течение 4 ч.

Вторая схема получения представлена на рис. 3. Введение в реакцию ингибитора обусловлено тем, что различные температуры полимеризации (220°C для diBCB-DMS и 80°C для дивинилбензола) затрудняют получение образцов, поэтому был использован ингибитор — 2-метилгидрохинон в количестве 5% от массы дивинилбензола.

Для измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь изготавливались образцы 100% diBCB-DMS и сополимера diBCB-DMS и дивинилбензола в соотношении 1 : 1 с помощью термополимеризации. Были получены образцы 5 × 5 см и толщиной около 2 мм. Создание таких образцов проводилось в специально изготовленной для этого оснастке из тефлона.

Термополимеризация 100% diBCB-DMS осуществлялась в два этапа. На первом этапе отверждение проводилось в тефлоновой сборке, которую с помощью дозатора наполняли ~6 мл чистого diBCB-DMS. Сборку помещали в термостат OFA-54-8 (*Esco*, Сингапур) при температуре 160°C на 5 ч, затем при 220°C на 1.5 ч. На втором этапе образец подвергался финальной термической обработке при температуре 250°C в течение 4 ч.

Сополимер diBCB-DMS и дивинилбензола получали похожим способом. Реакционную смесь, состоящую из diBCB-DMS (4.6 г), дивинилбензола (2.3 г)

и 2-метилгидрохинона (0.115 г), отверждали в два этапа. Первичное отверждение проводилось в тефлоновой сборке, которую с помощью дозатора наполняли ~7 мл реакционной смеси, содержавшей компоненты в заданном соотношении. Сборку помещали в термостат Binder FD240 (*Binder*, Тутлинген, Германия), при температурном режиме: 140°C в течение 1 ч, 160°C в течение 2 ч, 180°C в течение 1 ч, 200°C в течение 1 ч и 220°C в течение 1 ч. На втором этапе образец был подвергнут финальной стадии термической обработки при температуре 250°C в течение 4 ч.

Исследования структуры и функциональных свойств гомополимера diBCB-DMS и сополимеров diBCB-DMS и дивинилбензола проводились методами ЯМР спектроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, термогравиметрического анализа (ТГА) и с помощью методов высокочастотного измерения вольт-амперных характеристик для измерений при 1 ГГц и объемного резонатора для измерений при 10 ГГц.

Спектры ЯМР diBCB-DMS были зарегистрированы с помощью спектрометра Bruker AM-300 (*Bruker Corporation*, США) в CDCl₃. Масс-спектры были получены на приборе Varian MAT CH-6 (*Varian*, США) с использованием системы прямого ввода; энергия ионизации составляла 70 эВ, а напряжение ускорения — 1.75 кВ.

Для получения ИК-спектров материалов использовался ИК-Фурье спектрометр ФСМ2201 (*Инфраспек*, Россия). Для исследования полимерных образцов сначала их растирали в порошок, добавляли KBr и прессовали в таблетку. Измерения проводились в диапазоне 400–4000 см⁻¹.

Измерение термостабильности образцов сополимеров проводили методом синхронного ТГА с помощью прибора Shimadzu DTG-60 (*Shimadzu Corporation*, Киото, Япония) в динамическом режиме

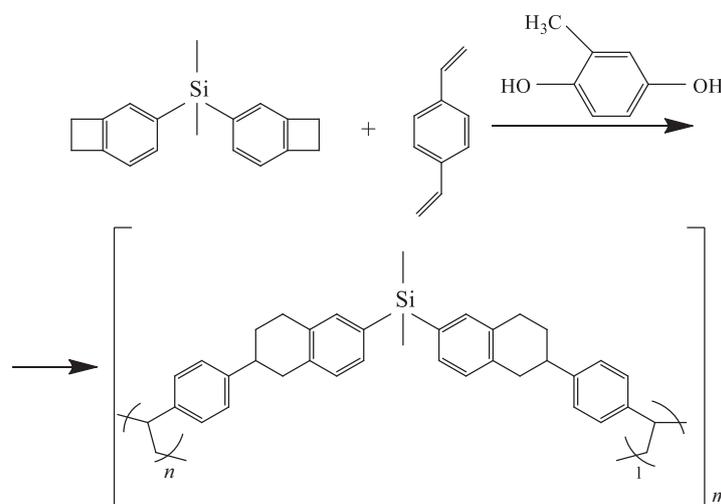


Рис. 3. Схема получения diBCB-DMS и дивинилбензола в присутствии 2-метилгидрохинона

Fig. 3. Scheme for the production of diBCB-DMS and divinylbenzene in the presence of 2-methylhydroquinone

в диапазоне 20–700°C, скорость нагрева 10°C/мин. Измерения проводились в токе аргона/воздуха со скоростью 50/100 мл/мин.

Исследование образцов методами высокочастотного измерения вольт-амперных характеристик и объемного резонатора проводилось на установке, состоящей из анализатора свойств материалов и импеданса Agilent E4991A RF, который позволяет измерять диэлектрические характеристики при 1 ГГц, и анализатора цепей Agilent PNA E8361C + цилиндрического разделенного резонатора 85072A 10-GHz (Agilent Technologies, Санта-Клара, Калифорния, США), которые позволяют измерять диэлектрические характеристики при 10 ГГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате синтеза diBCB-DMS через стадию получения реактива Гриньяра выход продукта составил 95.12 г (81.5%). Соединение представляет собой бесцветную жидкость, легко затвердевающую в холодильнике. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 7.62 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 7.47 (s, 2H), 7.28 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 3.40 (s, J = 3.4 Hz, 8H), 0.76 (s, 6H). Спектр ЯМР ¹³C (76 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 147.30, 145.75, 136.85, 132.73, 128.16, 122.13, 30.14, 30.01, -1.67. Масс-спектр, найдено: 265.1414; рассчитано: 265.1407.

ИК-спектр diBCB-DMS представлен на рис. 4. Полоса на 1463 см⁻¹ характерна для CH₂-группы циклобутена. Полоса на 1255 см⁻¹ показывает наличие связи Si-CH₃ в мономере. Полоса на 1107 см⁻¹ характерна для связи Si-C₆H₅. Таким образом, данные ИК-спектроскопии позволяют подтвердить строение синтезированного мономера diBCB-DMS.

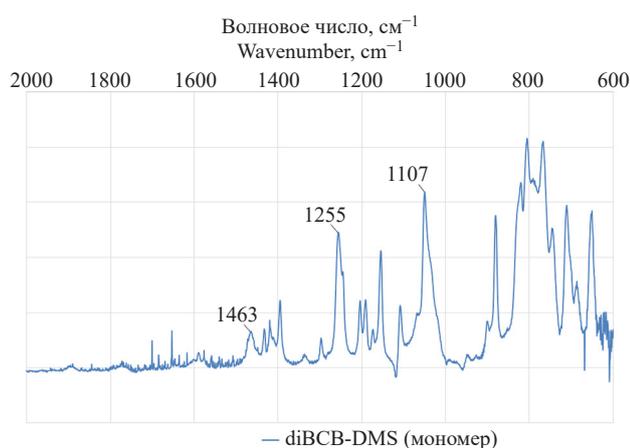


Рис. 4. ИК-спектр diBCB-DMS

Fig. 4. Infrared spectrum of diBCB-DMS

Изготовленные с помощью первого метода сополимеры diBCB-DMS и дивинилбензола в разных молярных соотношениях исследованы методом ТГА.

Результаты исследования представлены на рис. 5 и в табл. 1. На рис. 5 показано, что полимерные образцы способны выдерживать температуру до 470°C до их термического разложения.

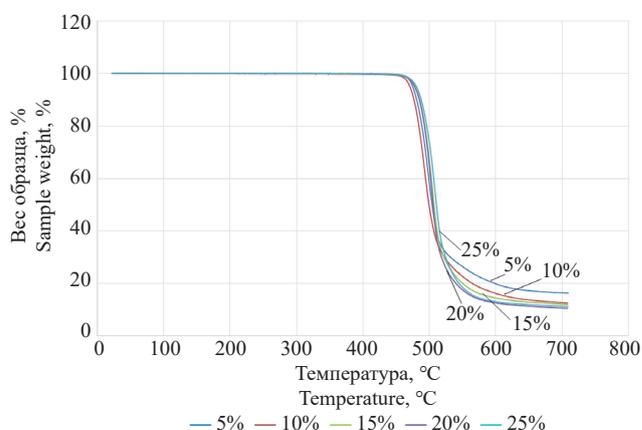


Рис. 5. Кривые полимеризованных образцов с составами от 5% до 25% молей diBCB-DMS, полученные методом ТГА

Fig. 5. Curves of polymerized samples with ratios from 5 to 25 mol % diBCB-DMS obtained by the TGA method

Таблица 1. Начальная температура разложения образцов

Table 1. The initial decomposition temperature of the samples

Соотношение компонентов в образце Ratio of components in the sample	Температура разложения, °C Decomposition temperature, °C
5% diBCB-DMS и 95% дивинилбензола 5% diBCB-DMS and 95% divinylbenzene	474.9
10% diBCB-DMS и 90% дивинилбензола 10% diBCB-DMS and 90% divinylbenzene	470.7
15% diBCB-DMS и 85% дивинилбензола 15% diBCB-DMS and 85% divinylbenzene	478.4
20% diBCB-DMS и 80% дивинилбензола 20% diBCB-DMS and 80% divinylbenzene	477.7
25% diBCB-DMS и 75% дивинилбензола 25% diBCB-DMS and 75% divinylbenzene	480.4

В результате термополимеризации мономера 100% poly-diBCB-DMS был получен образец, фотография которого представлена на рис. 6. Образец

был твердым, прозрачным и имел желтоватый оттенок. После вторичной термообработки внешний вид образца не изменился.

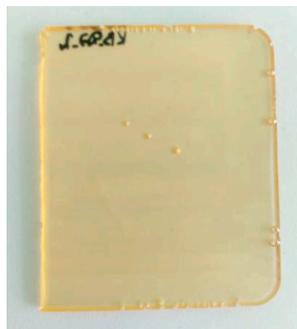


Рис. 6. Образец 100% diBCB-DMS после первичной термической обработки: 160°C — 5 ч, 220°C — 1.5 ч

Fig. 6. 100% diBCB-DMS sample after primary heat treatment 160°C — 5 h, 220°C — 1.5 h

В ИК-спектре diBCB-DMS (рис. 7) наблюдалось смещение полосы 1463 см⁻¹ на 1490 см⁻¹, что характеризует процесс полимеризации циклобутенового фрагмента [4+2]- или [4+4]-циклоприсоединения (реакция Дильса–Альдера), с образованием шести- или восьмичленного цикла, соответственно, содержащего метиленовые группы [17].

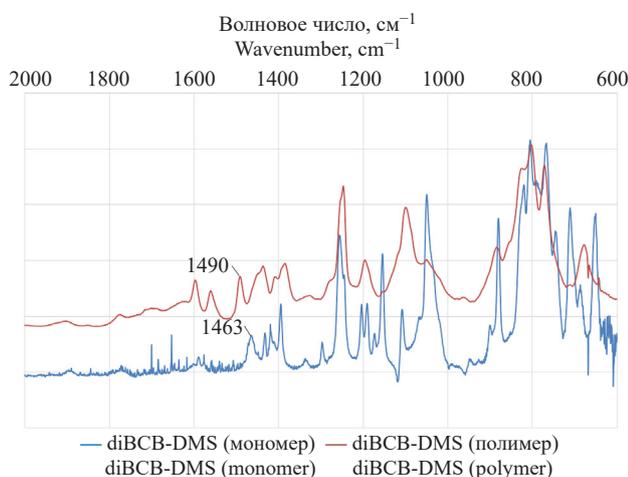


Рис. 7. ИК-спектр полимера diBCB-DMS

Fig. 7. Infrared spectrum of diBCB-DMS polymer

В результате сополимеризации diBCB-DMS и дивинилбензола в присутствии ингибитора в молярном соотношении 1 : 1 был получен твердый, прозрачный образец с желтоватым оттенком (рис. 8а и 8б). После второй стадии получения образец сохранил свою форму и остался прозрачным.

ИК-спектр полученного сополимера (рис. 9) показал, что при сополимеризации полоса на 1630 см⁻¹, характерная для колебаний C=C в дивинилбензоле,

уменьшается. Полоса на 985 см⁻¹, характерная для связи ароматического кольца с винильной группой в дивинилбензоле, так же уменьшается. Полоса на 1463 см⁻¹, характерная для CH₂-группы циклобутена, смещается к 1490 см⁻¹. Наличие изменений и образование новых полос свидетельствует о том, что циклобутен раскрывается, образуя реакционноспособные двойные связи (рис. 10), которые вступают в реакцию [4+2]-циклоприсоединения с винильными фрагментами дивинилбензола. В результате образуется сополимер на основе diBCB-DMS и дивинилбензола.

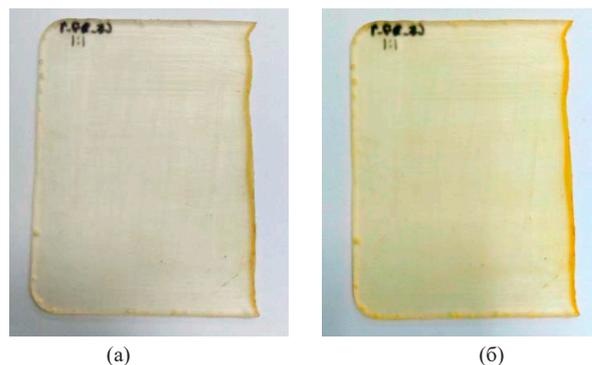


Рис. 8. Фотография образца смеси diBCB-DMS и дивинилбензола в молярном соотношении 1 : 1. (а) После первичной термической обработки при температурном режиме: 140°C — 1 ч, 160°C — 2 ч, 180°C — 1 ч, 200°C — 1 ч и 220°C — 1 ч; (б) после вторичной температурной обработки при 250°C

Fig. 8. Photograph of a sample of a diBCB-DMS and divinylbenzene mixture in a molar ratio of 1 : 1. (a) After primary heat treatment at temperature modes: 140°C — 1 h, 160°C — 2 h, 180°C — 1 h, 200°C — 1 h, and 220°C — 1 h; (b) after secondary temperature treatment at 250°C

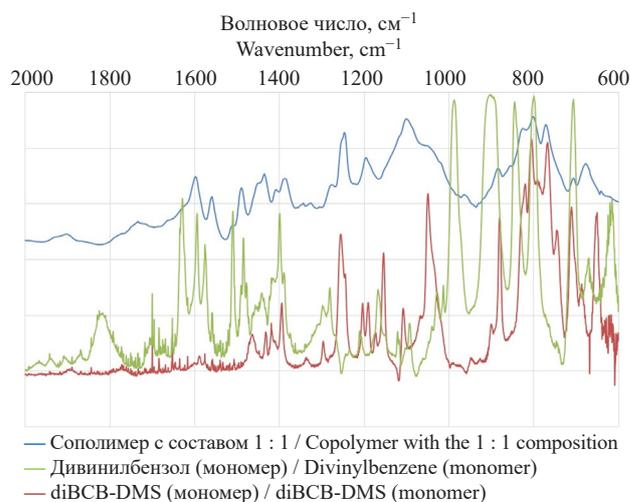


Рис. 9. ИК-спектр сополимера diBCB-DMS и дивинилбензола

Fig. 9. Infrared spectrum of diBCB-DMS copolymer and divinylbenzene

Таблица 2. Диэлектрические характеристики образцов из 100% мономера diBCB-DMS и из смеси мономеров diBCB-DMS и дивинилбензола

Table 2. Dielectric characteristics of a 100% diBCB-DMS monomer and a mixture of diBCB-DMS monomers and divinylbenzene

Образец Sample	Диэлектрическая проницаемость при 1 ГГц, ϵ Dielectric Permittivity at 1 GHz, ϵ	Тангенс угла потерь при 1 ГГц, α Loss tangent at 1 GHz, α	Диэлектрическая проницаемость при 10 ГГц, ϵ Dielectric permittivity at 10 GHz, ϵ	Тангенс угла потерь при 10 ГГц, α Loss tangent at 10 GHz, α
Образец 100% diBCB-DMS до обжига Sample of 100% diBCB-DMS before thermal polymerization	2.653	$4.4 \cdot 10^{-4}$	2.730	$4.4 \cdot 10^{-4}$
Образец 100% diBCB-DMS после обжига Sample of 100% diBCB-DMS after thermal polymerization	2.671	$2.3 \cdot 10^{-4}$	2.711	$2.6 \cdot 10^{-4}$
Образец 5 см × 5 см из смеси мономеров до обжига 5 cm × 5 cm sample from a monomer mixture before thermal polymerization	2.605	$3.8 \cdot 10^{-4}$	2.674	$7.0 \cdot 10^{-3}$
Образец 5 см × 5 см из смеси мономеров после обжига 5 cm × 5 cm sample from a monomer mixture after thermal polymerization	2.619	$4.0 \cdot 10^{-4}$	2.616	$5.6 \cdot 10^{-4}$

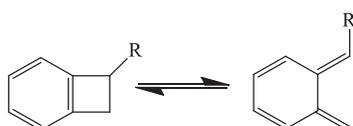


Рис. 10. Процесс раскрытия циклобутена в бензоциклобутене

Fig. 10. Process of cyclobutene disclosure in benzocyclobutene

Диэлектрические характеристики полученных образцов 100% diBCB-DMS и сополимеров diBCB-DMS и дивинилбензола в молярном соотношении 1 : 1 представлены в табл. 2. Видно, что полимерные образцы, изготовленные из смеси мономеров diBCB-DMS и дивинилбензола в молярном соотношении 1 : 1, имеют схожую диэлектрическую проницаемость и тангенс угла потерь, как и образец из 100% мономера diBCB-DMS. При добавлении дивинилбензола в состав образцов диэлектрические характеристики не ухудшаются. Полученные значения при 1 ГГц и 10 ГГц почти не меняются, что позволяет использовать материал при более высоких частотах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследовании показано, что на основе кремний-органических производных бензоциклобутена можно получать полимерные материалы и использовать

их в качестве изолирующих диэлектрических слоев в устройствах микро- и СВЧ-электроники. Впервые получены новые термополимеризующиеся материалы на основе diBCB-DMS и дивинилбензола в разных молярных соотношениях и изучены их функциональные характеристики: двухстадийным методом синтеза получен diBCB-DMS с выходом 81.5%; изучена возможность получения сополимеров дивинилбензола и diBCB-DMS; получены сополимеры diBCB-DMS с дивинилбензолом в молярном соотношениях: 1 : 1, 1 : 20, 1 : 10, 1 : 6.7, 1 : 5, 1 : 4.

Установлено, что при изготовлении материалов на основе сополимеров diBCB-DMS и дивинилбензола не происходит ухудшение показателей диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь относительно результатов, полученных на основе материала из 100% diBCB-DMS. Показано, что полученные материалы способны выдерживать температуру до 470°C.

Вклад авторов

Все авторы в равной степени внесли свой вклад в исследовательскую работу.

Authors' contribution

All authors equally contributed to the research work.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Zuniga C.A., Abdallah J., Haske W., Zhang Y., Coropceanu I., Barlow S., Kippelen B., Marder S.R. Crosslinking using rapid thermal processing for the fabrication of efficient solution-processed phosphorescent organic light-emitting diodes. *Adv. Mater.* 2013;25(12):1739–1744. <https://doi.org/10.1002/adma.201204518>
2. Cao L., Grimault-Jacquain A.S., Zerounian N., Aniel F. Design and VNA-measurement of coplanar waveguide (CPW) on benzocyclobutene (BCB) at THz frequencies. *Infrared Phys. Technol.* 2014;63:157–164. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2013.12.023>
3. Chen Q., Yu W., Huang C., Tan Z., Wang Z. Reliability of through-silicon-vias (TSVs) with benzocyclobutene liners. *Microelectron. Reliab.* 2013;53(5):725–732. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2012.12.012>
4. Hyeon I.J., Park W.Y., Lim S., Baek C.W. Ku-band bandpass filters using novel micromachined substrate integrated waveguide structure with embedded silicon vias in benzocyclobutene dielectrics. *Sens. Actuators A: Phys.* 2012;188(12):463–470. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2012.02.012>
5. Makihata M., Tanaka S., Muroyama M., Matsuzaki S., Yamada H., Nakayama T., Esashi M. Integration and packaging technology of MEMS-on-CMOS capacitive tactile sensor for robot application using thick BCB isolation layer and backside-grooved electrical connection. *Sens. Actuators A: Phys.* 2012;188:103–110. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2012.04.032>
6. Yang J., Sun M., Cheng Y., Xiao F. Study of benzocyclobutene-functionalized siloxane thermoset with a cyclic structure. In: *2011 12th International Conference on Electronic Packaging Technology and High Density Packaging*. IEEE. 2011. <https://doi.org/10.1109/ICEPT.2011.6066841>
7. Yang J., Cheng Y., Xiao F. Synthesis, thermal and mechanical properties of benzocyclobutene-functionalized siloxane thermosets with different geometric structures. *Eur. Polym. J.* 2012;48(4):751–760. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.01.006>
8. Zuo X., Yu R., Shi S., Feng Z., Li Z., Yang S., Fan L. Synthesis and characterization of photosensitive benzocyclobutene-functionalized siloxane thermosets. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2009;47(22):6246–6258. <https://doi.org/10.1002/pola.23668>
9. Rabanzo-Castillo K.M., Kumar V.B., Söhnel T., Leitao E.M. Catalytic synthesis of oligosiloxanes mediated by an air stable catalyst, (C₆F₅)₃B(OH)₂. *Front. Chem.* 2020;8:477. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00477>
10. Li J., Zhang Z., Zhu T., Li Z., Wang J., Cheng Y. Multi-benzocyclobutene functionalized siloxane monomers prepared by Piers-Rubinsztajn reaction for low-k materials. *Eur. Polym. J.* 2020;126:109562. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109562>
11. Chen X., Wang J., Sun J., Fang Q. High performance low dielectric polysiloxanes with high thermostability and low water uptake. *Mater. Chem. Front.* 2018;2(7):1397–1402. <https://doi.org/10.1039/C8QM00104A>
12. Shi Q., Pen, Q., Wu S., Long Q., Deng Y., Huan, Yang J. Benzocyclobutene-containing carbosilane monomers as a route to low-κ dielectric and low dielectric loss materials. *ChemistrySelect.* 2022;7(15):e202104413. <https://doi.org/10.1002/slct.202104413>
13. Yang J., Liu S., Zhu F., Huang Y., Li B., Zhang L. New polymers derived from 4-vinylsilylbenzocyclobutene monomer with good thermal stability, excellent film-forming property, and low-dielectric constant. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2011;49(2):381–391. <https://doi.org/10.1002/POLA.24437>
14. Sakellariou G., Ji H., Mays J.W., Baskaran D. Enhanced polymer grafting from multiwalled carbon nanotubes through living anionic surface-initiated polymerization. *Chem. Mater.* 2008;20(19):6217–6230. <https://doi.org/10.1021/cm801449t>
15. Levchenko K.S., Adamov G.E., Demin D.Y., Chicheva P.A., Chudov K.A., Shmelin P.S., Grebennikov E.P. Di(bicyclo[4.2.0]octa-1(6),2,4-trien-3-yl)dimethylsilane. *Molbank.* 2020;2020(4):M1160. <https://doi.org/10.3390/M1160>

Об авторах

Лобанова Анна Васильевна, аспирант кафедры химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: anilovand@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0001-6196-3685>

Левченко Константин Сергеевич, к.х.н., начальник лаборатории разработки новых функциональных материалов для электроники и фотоники, АО «ЦНИТИ «Техномаш» (121108, Россия, Москва, ул. Ивана Франко, д. 4). E-mail: k.s.levchenko@gmail.com. Scopus Author ID 22938411800, SPIN-код РИНЦ 3126-0823, <https://orcid.org/0000-0002-1509-7365>

Адамов Григорий Евгеньевич, к.т.н., начальник лаборатории разработки технологии получения функциональных структур для электроники и фотоники, АО «ЦНИТИ «Техномаш» (121108, Россия, Москва, ул. Ивана Франко, д. 4). E-mail: adamov@cnitit.ru. Scopus Author ID 24066302800, SPIN-код РИНЦ 8047-7805, <https://orcid.org/0000-0001-8816-1666>

Шмелин Павел Сергеевич, к.т.н., начальник научно-исследовательского отдела функциональных материалов, АО «ЦНИТИ «Техномаш» (121108, Россия, г. Москва, ул. Ивана Франко, д. 4). E-mail: pshmelin@yandex.ru. Scopus Author ID 37073565000, ResearcherID F-7846-2014, <https://orcid.org/0000-0003-4331-7959>

Гребенников Евгений Петрович, д.т.н. заместитель директора Инновационно-инжинирингового центра микросенсорики, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, г. Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: Grebennikov@mirea.ru. Scopus Author ID 36860540400, <https://orcid.org/0000-0001-7315-4084>

Кирилин Алексей Дмитриевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: kirilinada@rambler.ru. Scopus Author ID 6603604447, ResearcherID O-9744-215, SPIN-код РИНЦ 5500-5030, <https://orcid.org/0000-0001-9225-9551>

About the authors

Anna V. Lobanova, Postgraduate Student, K.A. Andrianov Department of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: anilovand@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0001-6196-3685>

Konstantine S. Levchenko, Cand. Sci. (Chem.), Head of the Laboratory for the Development of New Functional Materials for Electronics and Photonics, Technomash (4, Ivana Franko ul., Moscow, 121108, Russia). E-mail: k.s.levchenko@gmail.com. Scopus Author ID 22938411800, RSCI SPIN-code 3126-0823, <https://orcid.org/0000-0002-1509-7365>

Grigory E. Adamov, Cand. Sci. (Eng.), of the Laboratory for the Development of Technology for Obtaining Functional Structures for Electronics and Photonics, Technomash (4, Ivana Franko ul., Moscow, 121108, Russia). E-mail: adamov@cnititm.ru. Scopus Author ID 24066302800, RSCI SPIN-code 8047-7805, <https://orcid.org/0000-0001-8816-1666>

Pavel S. Shmelin, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Research Department of Functional Materials, Technomash (4, Ivana Franko ul., Moscow, 121108, Russia). E-mail: pshmelin@yandex.ru. Scopus Author ID 37073565000, ResearcherID F-7846-2014, <https://orcid.org/0000-0003-4331-7959>

Evgeny P. Grebennikov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Deputy Director, Innovation and Engineering Center of Microsensory, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: Grebennikov@mirea.ru. Scopus Author ID 36860540400, <https://orcid.org/0000-0001-7315-4084>

Alexey D. Kirilin, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the K.A. Andrianov Department of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: kirilinada@rambler.ru. Scopus Author ID 6603604447, ResearcherID O-9744-215, RSCI SPIN-code 5500-5030, <https://orcid.org/0000-0001-9225-9551>

УДК 546.271

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-61-71>



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Новые подходы к синтезу замещенных производных аниона $[B_3H_8]^-$

А.А. Лукошкова¹, А.Т. Шуляк¹, Е.Е. Посыпайко¹, Н.А. Селиванов¹, А.В. Голубев¹,
А.С. Кубасов¹, А.Ю. Быков¹, А.П. Жданов¹, К.Ю. Жижин^{1,2}, Н.Т. Кузнецов¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук, Москва, 119991 Россия

² МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: anya.lukoshkova@yandex.ru

Аннотация

Цели. Разработка методов синтеза замещенных производных октагидротриборатного аниона, потенциально рассматриваемых в качестве химических аккумуляторов водорода, компонентов ионных жидкостей, прекурсоров для получения боридных покрытий с уникальными свойствами методом Chemical Vapor Deposition (CDV), а также в качестве «строительного материала» для получения высших бороводородных кластеров.

Методы. Ввиду чувствительности реакций замещения к влаге и кислороду воздуха, синтеза проводили в постоянном токе аргона или в сухом герметичном перчаточном боксе СПЕКС ГБ02М с блоком двойной газоочистки и двумя шлюзами. Иницирование реакции проводили при охлаждении до 0°C во избежание образования побочных продуктов. Все результаты были охарактеризованы с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Результаты. Подробно изучены и усовершенствованы известные методики получения замещенных производных октагидротриборатного (1^-) аниона с использованием сухого хлороводорода в качестве электрофильного индуктора. Установлено, что в данном методе целесообразно использовать октагидротриборат цезия, что позволяет облегчить выход целевого продукта. Предложены новые способы иницирования реакции замещения в анионе $[B_3H_8]^-$ с помощью *N*-хлорсукцинимидов и брома. С помощью этих индукторов получены и охарактеризованы методами ИК и ЯМР-спектроскопии новые замещенные производные октагидротриборатного аниона с *N*-нуклеофилами: $[B_3H_7NCR]$, (R = Et, *i*-Pr, Ph) и $[B_3H_7NH_2R]$, (R = C₉H₁₉ (INA), Bn), $[B_3H_7NHEt_2]$, а также $Bu_4N[B_3H_7Hal]$, $Bu_4N[B_3H_6Hal_2]$, где Hal = Cl, Br. Установлено, что в ходе реакции с бромом и аминами происходит выделение бромоводорода, который сразу протонирует амин, что требует дополнительного нагрева реакционной смеси. Также в ходе работы установлено, что механизм реакции с *N*-хлорсукцинимидом не является радикальным.

Выводы. Усовершенствованы и систематизированы известные методики получения замещенных производных октагидротриборатного аниона. Установлено, что основными факторами, влияющими на ход реакции замещения, являются возможное протекание побочных взаимодействий между нуклеофилом и индуктором, стерические возможности, последующая изоляция реакционноспособных продуктов реакции. В зависимости от нуклеофила выбор метода и условий может быть ограничен.

Ключевые слова

бор, бороводороды, октагидротриборатный (1^-) анион, кислоты Льюиса, нуклеофильное замещение, сукцинимид, галогены

Поступила: 01.08.2023

Доработана: 17.10.2023

Принята в печать: 23.01.2024

Для цитирования

Лукошкова А.А., Шуляк А.Т., Посыпайко Е.Е., Селиванов Н.А., Голубев А.В., Кубасов А.С., Быков А.Ю., Жданов А.П., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Новые подходы к синтезу замещенных производных аниона $[B_3H_8]^-$. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(1):61–71. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-61-71>

RESEARCH ARTICLE

New approaches to the synthesis of substituted derivatives of the $[B_3H_8]^-$ anion

Anna A. Lukoshkova¹✉, Alexandra T. Shulyak¹, Elizaveta E. Posypayko¹, Nikita A. Selivanov¹, Aleksey V. Golubev¹, Aleksey S. Kubasov¹, Alexander Yu. Bykov¹, Andrey P. Zhdanov¹, Konstantin Yu. Zhizhin^{1,2}, Nikolay T. Kuznetsov¹

¹ Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

² MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: anya.lukoshkova@yandex.ru

Abstract

Objectives. To develop methods for the synthesis of substituted derivatives of the octahydrotriborate anion. Such compounds can be considered as hydrogen storage, components of ionic liquids, precursors for the production of boride coatings using the traditional chemical vapor deposition method, and also as a building material for the production of higher boron hydrogen clusters.

Methods. Since substitution reactions are sensitive to moisture and atmospheric oxygen, the syntheses were carried out in a direct flow of argon or in a dry, sealed SPEKS GB02M glove box with a double gas purification unit and two airlocks. The reaction was initiated by cooling to 0°C, in order to avoid the formation of by-products. All the results were characterized using infrared (IR) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopies.

Results. The study presents a detailed study of the known methods for preparing substituted derivatives of the octahydrotriborate(1-) anion using dry hydrogen chloride as an electrophilic inductor and makes recommendations for improvement. In this method it is advisable to use cesium octahydrotriborate which facilitates the yield of the target product. New methods were proposed to initiate the substitution reaction in the $[B_3H_8]^-$ anion using *N*-chlorosuccinimide and bromine. Using these inductors, new substituted derivatives of the octahydrotriborate anion with *N*-nucleophiles were obtained and defined by means of IR and NMR spectroscopies: $[B_3H_7NCR]$, (R = Et, *i*-Pr, Ph) and $[B_3H_7NH_2R]$, (R = C₉H₁₉ (INA), Bn), $[B_3H_7NHEt_2]$, as well as $Bu_4N[B_3H_7Hal]$, $Bu_4N[B_3H_6Hal_2]$, where Hal = Cl, Br. It was also established that hydrogen bromide is released during the reaction with bromine and amines. This immediately protonates the amine which requires additional heating of the reaction mixture. The study also established that the reaction mechanism with *N*-chlorosuccinimide is not radical.

Conclusions. The main factors influencing the course of the substitution reaction are the possible occurrence of side interactions between the nucleophile and the inducer, steric possibilities, and subsequent isolation of the reactive reaction products.

Keywords

boron, borohydrides, octahydrotriborate(1-) anion, Lewis acids, nucleophilic substitution, succinimide, halogens

Submitted: 01.08.2023

Revised: 17.10.2023

Accepted: 23.01.2024

For citation

Lukoshkova A.A., Shulyak A.T., Posypayko E.E., Selivanov N.A., Golubev A.V., Kubasov A.S., Bykov A.Yu., Zhdanov A.P., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. New approaches to the synthesis of substituted derivatives of the $[B_3H_8]^-$ anion. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(1):61–71. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-61-71>

ВВЕДЕНИЕ

Замещенные производные октагидротриборатного аниона выступают в качестве перспективных компонентов для химических аккумуляторов водорода [1–3], являются прекурсорами для получения боридных покрытий с уникальными свойствами [4–6], играют роль компонентов для получения производных высших бороводородов, ионных жидкостей и жидких кристаллов [7]. Области применения данных соединений все еще остаются малоизученными ввиду высокой трудности их получения.

В основе получения замещенных производных аниона $[B_3H_8]^-$ лежат методы с расщеплением борного остова более крупных кластеров, например, путем «симметричного» расщепления тетраборана-10 [8], однако взаимодействие с некоторыми нуклеофилами не приводит к замещению, а провоцирует деструкцию борного остова [9].

С разработкой новых и эффективных методов синтеза аниона $[B_3H_8]^-$ [10, 11] все больший интерес вызывают его замещенные производные и способы их получения, основанные на его прямом

взаимодействии с нуклеофилами. Наличие ароматической структуры позволяет октагидротриборатному аниону вступать в реакции электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения атома водорода, подобно высшим кластерным анионам [12, 13], где электрофильным индуктором выступают различные кислоты Льюиса [14–16]. Получение замещенных производных описанными выше способами представляет собой сложный многофакторный процесс с рядом побочных реакций, вследствие чего выход целевого продукта может значительно уменьшаться.

Ранее было показано, что взаимодействие аниона $[B_3H_8]^-$ с галогенидами металлов в присутствии нуклеофилов приводит к образованию большого разнообразия замещенных продуктов [14, 17]. Методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) удалось установить, что реакция протекает через стадию образования переходного комплекса $[B_3H_7-N-MHal_x]^-$, на скорость превращения которого существенно влияет природа кислоты Льюиса. В то же время использование солей металлов в качестве индукторов может значительно усложнять состав реакционной смеси, что затрудняет очистку целевых продуктов. С другой стороны, применение газообразного хлороводорода для получения замещенных производных вызывает высокий интерес ввиду практически полного отсутствия примесей, что значительно облегчает выход продукта. Таким способом уже были получены $(CH_3)_4N[B_3H_7Cl]$, $[B_3H_7NCCCH_3]$, $[B_3H_7DMF]$ ($DMF = (CH_3)_2NCH$) [18], однако этот способ также обладает рядом недостатков — требует сложной многокомпонентной установки с газовой линией, а также очистки, сушки и проведения манипуляций с газообразным хлороводородом.

Цель данной работы — усовершенствовать и систематизировать известные и разработать новые методы получения замещенных производных аниона $[B_3H_8]^-$, в том числе галогензамещенных $Bu_4N[B_3H_7Cl]$, $Bu_4N[B_3H_7Br]$, $Bu_4N[B_3H_6Cl_2]$, $Bu_4N[B_3H_6Br_2]$; нитрильных $[B_3H_7NCR]$, ($R = CH_3, Et, i-Pr, Ph$); аминзамещенных производных $[B_3H_7NH_2R]$, ($R = C_9H_{19}, Bn$), $[B_3H_7NHEt_2]$, $[B_3H_7NEt_3]$ путем взаимодействия октагидротриборатного ($1-$) аниона с галогенами (Br_2, I_2) и с *N*-хлорсукцинимидом (NCS), а также получить соединения $[B_3H_7NCR]$, ($R = Et, i-Pr, Bn$), $[B_3H_7NH_2R]$, ($R = C_9H_{19}, Bn$) с использованием NCS. Для синтеза хлорзамещенных, нитрильных и аминзамещенных производных предложено использовать NCS в качестве электрофильного индуктора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соли аниона $[B_3H_8]^-$ получали по известной методике [10] путем мягкого окисления боргидрида натрия бензилхлоридом. Бензонитрил (99%,

Panreac Sintesis, Испания), NCS (98%, *Sigma-Aldrich*, США), бром (98%, *Sigma-Aldrich*, США), изононил-амин (INA) (98%, *Sigma-Aldrich*, США), бензил-амин (99%, *Panreac Sintesis*, Испания), серную кислоту (95%, *Химмед*, Россия), NaCl (99%, *Русхим*, Россия) использовали без дополнительной очистки.

Дихлорметан, ацетонитрил, толуол, петролейный эфир встряхивали с $CaCl_2$ и перегоняли над гидридом кальция. Растворители хранили в темной таре над молекулярными ситами (4 Å) при температуре $\approx 5^\circ C$.

Тетрагидрофуран, диэтиловый эфир пропускали через активированный оксид алюминия и хранили над молекулярными ситами (4 Å) при температуре $\approx 5^\circ C$.

Триэтиламин, диэтиламин очищали путем встряхивания с KOH до прекращения потемнения гидроксида калия, затем перегоняли при атмосферном давлении.

^{11}B - и 1H -спектры ЯМР растворов полученных веществ в дихлорметане, дейтеродихлорметане, тетрагидрофуране, толуоле и дейтероацетонитриле регистрировали на ЯМР-спектрометре Avance II-300 (*Bruker*, Германия) на частотах 96.32 МГц и 300.21 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. Тетраметилсилан и $BF_3 \cdot OEt_2$ были использованы в качестве внешних стандартов.

Инфракрасные (ИК) спектры соединений записывали на ИК Фурье-спектрометре ИНФРАЛЮМ ФТ-02 (*Люмекс*, Россия) с разрешением 1 см^{-1} в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили в виде таблеток с бромидом калия (*Sigma-Aldrich*, США).

Элементный анализ на углерод, водород и азот проводили на автоматическом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (*Carlo Erba Reagents GmbH*, Германия).

Проведение реакций, требующих отсутствия влаги и воздуха, осуществляли в герметичном боксе модели СПЕКС ГБ02М (*Спектроскопические системы*, Россия) с блоком двойной газоочистки и двумя шлюзами.

Синтез $Bu_4N[B_3H_7Cl]$

В колбу на 25 мл помещали $Bu_4N[B_3H_8]$ (100 мг, 0.35 ммоль) и растворяли в 5 мл дихлорметана. Смесь охлаждали до $-50^\circ C$ и медленно прикапывали растворенный в 5 мл дихлорметана NCS (47 мг, 0.35 ммоль). Образовавшийся сукцинимид высаливали добавлением диэтилового эфира. Смесь отфильтровывали от осадка, фильтрат упаривали на ротационном испарителе. ^{11}B ЯМР (CD_2Cl_2 , 298 К, 96.32 МГц), δ , м.д.: -16 (с, 2В), -22 (с, 1В). 1H ЯМР (CD_2Cl_2 , 298 К, 300 МГц), δ , м.д.: 3.05 (м, 8H, Bu_4N), 1.57 (м, 8H, Bu_4N), 1.31 (м, 8H, Bu_4N), 0.93 (т, 12H, Bu_4N), 0.9–0.7 (ушир., 7H, HB). ИК (KBr), cm^{-1} : $\nu(BH)$: 2520, 2448, 2338, $\nu(BCl)$: 850.

Синтез $Bu_4N[B_3H_6Cl_2]$

В колбу на 25 мл помещали $Bu_4N[B_3H_8]$ (100 мг, 0.35 ммоль) и растворяли в 5 мл дихлорметана. Смесь охлаждали до $-50^\circ C$ и медленно прикапывали растворенный в 5 мл дихлорметана NCS (93.1 мг, 0.70 ммоль). Образовавшийся сукцинимид высаливали добавлением диэтилового эфира. Смесь отфильтровывали от осадка, фильтрат упаривали на ротационном испарителе. ^{11}B ЯМР (CD_2Cl_2 , 298 К, 96.32 МГц), δ , м.д.: -5 (с, ушир., 1В), -13 (с, 2В); 1H ЯМР (CD_2Cl_2 , 298 К, 300 МГц), δ , м.д.: 3.05 (м, 8H, Bu_4N), 1.57 (м, 8H, Bu_4N), 1.31 (м, 8H, Bu_4N), 0.93 (т, 12H, Bu_4N), 0.9–0.7 (ушир., 6H, НВ). ИК (KBr), cm^{-1} : $\nu(BH)$: 2517, 2458, 2336, $\nu(BCl)$: 811.

Синтез $[B_3H_7NCCH_3]$

Способ 1. В колбу на 10 мл помещали $Cs[B_3H_8]$ (100 мг, 0.57 ммоль) и растворяли в 100 мкл ацетонитрила. Затем добавляли 2 мл толуола. Смесь охлаждали до $-50^\circ C$ и медленно прикапывали растворенный в 100 мкл ацетонитрила NCS (75 мг, 0.57 ммоль). Перемешивали в течение 1 ч, затем отфильтровывали осадок и отгоняли на ротационном испарителе ацетонитрил. Фильтрат оставляли в морозильнике при $T = -5^\circ C$ на три дня до завершения процесса кристаллизации сукцинимида. Кристаллы отфильтровывали, раствор упаривали до концентрированного и высаливали $[B_3H_7NCCH_3]$ петролейным эфиром. ^{11}B ЯМР (CH_3CN , 298 К, 96.32 МГц), δ , м.д.: -7.6 (2В), -35.2 (1В); 1H (CD_2Cl_2 , 298 К, 300 МГц), δ , м.д.: 2.43 (с, 3H, CH_3), 1.68 (ушир., 7H, НВ). ИК (KBr), cm^{-1} : $\nu(BH)$: 2516, 2446, 2372, 2340. Вычислено/найдено, %: С (29.83/29.87), Н (12.51/12.56), N (17.31/17.29), В (40.27/40.21).

Способ 2. Синтез был проведен с использованием новой методики и установки, приведенной на рис. 1. В первую колбу на 250 мл добавляли 1 г хлорида натрия, а в капельную воронку с компенсатором давления — 1 мл 95% серной кислоты. Для высушивания и дополнительной очистки в систему встроена тefлоновая трубка, наполненная хлоридом кальция. Обезвоженный газообразный HCl поступал в трехгорлую 250 мл колбу через барботер. Трехгорлая колба необходима для постепенного отбора пробы. В колбу предварительно налили 20 мл CH_3CN и 0.5 г растворенного $Cs[B_3H_8]$. Взаимодействие происходило при небольшом охлаждении в ванне со льдом. Система снабжена барботером с глицерином для контролирования потока аргона и двумя ловушками — пустой и с Et_3N . Стоит заметить, что при работе с газообразным HCl использовались тefлоновые шланги, колбы снабжены магнитными мешалками.

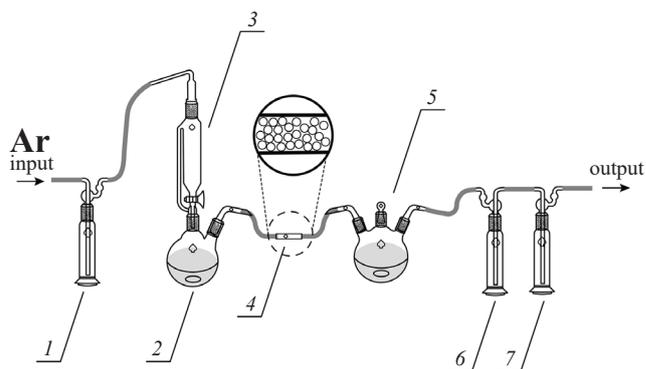


Рис. 1. Схема установки для синтеза $[B_3H_7NCCH_3]$: (1) барботер с глицерином; (2) двугорлая колба 250 мл; (3) капельная воронка с компенсатором давления; (4) тefлоновая трубка с хлоридом кальция; (5) трехгорлая колба 250 мл; (6) пустая ловушка; (7) ловушка с Et_3N

Fig. 1. Scheme of the setup for the synthesis of $[B_3H_7NCCH_3]$: (1) bubbler with glycerin; (2) two-necked flask 250 mL; (3) dropping funnel with pressure compensator; (4) Teflon tube with calcium chloride; (5) three-necked flask 250 mL; (6) empty trap; (7) trap with Et_3N

Синтез $[B_3H_7NCPH]$

В колбу на 25 мл помещали $Cs[B_3H_8]$ (100 мг, 0.57 ммоль) и приливали 5 мл толуола. К суспензии добавляли бензонитрил (58.8 мкл, 0.57 ммоль) и охлаждали смесь до $-50^\circ C$. Далее прикапывали растворенный в 1 мл дихлорметана NCS (75 мг, 0.57 ммоль). Смесь перемешивали при охлаждении в течение 1 ч. Осадок отфильтровывали и оставляли в холодильнике на три дня до завершения процесса кристаллизации сукцинимида. Кристаллы отфильтровывали, раствор упаривали до концентрированного и высаливали $[B_3H_7NCBn]$ петролейным эфиром. ^{11}B ЯМР ($PhCH_3$, 298 К, 96.32 МГц), δ , м.д.: -6.9 (2В), -35.0 (1В).

Синтез $[B_3H_7NHEt_2]$

В колбу на 25 мл помещали $Cs[B_3H_8]$ (100 мг, 0.57 ммоль) и приливали 5 мл толуола. К суспензии добавляли диэтиламин (58.7 мкл, 0.57 ммоль) и охлаждали смесь до $-50^\circ C$. Далее прикапывали растворенный в 1 мл дихлорметана NCS (75 мг, 0.57 ммоль). Смесь перемешивали при охлаждении в течение 1 ч. Далее осадок отфильтровывали, выдерживая в холодильнике в течение трех дней, и упаривали на глубоком вакууме без нагревания. ^{11}B ЯМР ($PhCH_3$, 298 К, 96.32 МГц), δ , м.д.: -14 (2В), -26 (1В). ИК (тонкая пленка), cm^{-1} : $\nu(BH)$: 2502, 2425, $\nu(BN)$: 1455. Вычислено/найдено, %: С, 42.65/42.5; Н, 16.11/16.2; N, 12.43/12.4; В, 28.80/28.9.

Синтез $[B_3H_7NEt_3]$

Способ 1. В колбу на 25 мл помещали $Cs[B_3H_8]$ (100 мг, 0.57 ммоль) и приливали 5 мл толуола. К суспензии добавляли триэтиламин (79.2 мкл, 0.57 ммоль) и охлаждали смесь до $-50^\circ C$. Далее прикапывали растворенный в 1 мл дихлорметана NCS (75 мг, 0.57 ммоль). Смесь перемешивали при охлаждении в течение 1 ч. Далее осадок отфильтровывали, выдерживая в холодильнике в течение трех дней, и упаривали на глубоком вакууме без нагревания. $^{11}B\{^1H\}$ (CD_2Cl_2 , 298 К, 96.32 МГц), δ , м.д.: -19.9 (2В), -22.4 (1В); 1H (CD_2Cl_2 , 298 К, 300 МГц), δ , м.д.: 2.9 (м = 4, 6H, CH_2 , $J_{HH} = 7.2$ Гц), 1.2 (т, 9H, CH_3 , $J_{HH} = 7.2$ Гц), 1.1 (ушир., 7H, НВ). ИК (тонкая пленка), cm^{-1} : $\nu(BH)$: 2501, 2448, 2424, $\nu(BN)$: 1450. Вычислено/найденно, %: С, 51.23/51.4; Н, 15.76/15.8; N, 9.96/9.79; В, 23.05/23.0.

Способ 2. В колбу на 50 мл помещали $Bu_4N[B_3H_8]$ (500 мг, 1.78 ммоль), растворяли в 10 мл дихлорметана и добавляли триэтиламин (245 мкл, 1.78 ммоль). Смесь охлаждали и прикапывали растворенный в 5 мл дихлорметана Br_2 (91.7 мкл, 1.78 ммоль). Медленно нагревали до комнатной температуры ($20^\circ C$), затем отфильтровывали осадок и отделяли $[B_3H_7NEt_3]$ методом колоночной хроматографии на силикагеле. Элюировали смесью гексан/дихлорметан в соотношении 1 : 1.

Синтез $[B_3H_7NH_2Bn]$

В колбу на 25 мл помещали $Cs[B_3H_8]$ (100 мг, 0.57 ммоль) и приливали 5 мл толуола. К суспензии добавляли бензиламин (62 мкл, 0.57 ммоль) и охлаждали смесь до $-50^\circ C$. Далее прикапывали растворенный в 1 мл дихлорметана NCS. Смесь перемешивали при охлаждении в течение 1 ч. Далее осадок отфильтровывали и упаривали на вакуумной установке без нагревания. Фильтрат выдерживали в морозилке при $-5^\circ C$ в течение трех дней, отфильтровывали сукцинимид и упаривали на вакуумной установке без нагревания. ^{11}B ($PhCH_3$, 298 К, 96.32 МГц), δ , м.д.: -8.1 (2В), -28.3 (1В); ИК (тонкая пленка), cm^{-1} : $\nu(BH)$: 2502, 2429, 2320, $\nu(BN)$: 1372. Вычислено/найденно, %: С, 57.33/57.26; Н, 10.99/11.01; N, 9.55/9.53; В, 22.11/22.09.

Синтез $[B_3H_7INA]$

В колбу на 50 мл помещали $Bu_4N[B_3H_8]$ (500 мг, 1.78 ммоль), растворяли в 10 мл тетрагидрофурана и добавляли INA (322 мкл, 1.78 ммоль). Смесь охлаждали и прикапывали растворенный в 5 мл дихлорметана Br_2 (91.7 мкл, 1.78 ммоль). Медленно нагревали до комнатной температуры ($20^\circ C$), а затем нагревали до температуры кипения тетрагидрофурана в течение 6 ч. $^{11}B\{^1H\}$ (CD_2Cl_2 , 298 К, 96.32 МГц), δ , м.д.: -13.0 (2В), -30.1 (1В).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие $Bu_4N[B_3H_8]$ с галогенами в дихлорметане

Анион $[B_3H_8]^-$ вступает в реакцию с Br_2 с образованием бромзамещенных производных $[B_3H_7Br]^-$ и $[B_3H_6Br_2]^-$. Реакцию проводили при охлаждении, медленно прикапывая раствор Br_2 в дихлорметане; соотношение $Bu_4N[B_3H_8] : Br_2 = 2 : 1$. В результате в ^{11}B ЯМР-спектре (рис. 2а) наблюдалось несколько сигналов: сигнал при -31 м.д. с мультиплетностью 9 от исходного октагидротрибората, два сигнала при -13 и -30 м.д. с соотношением интегральной интенсивности 2 : 1, относящиеся к $[B_3H_7Br]^-$, из чего можно сделать вывод, что происходит неполное протекание реакции. При этом в реакционной смеси отмечается образование предположительно дибромзамещенного производного, о чем свидетельствует появление двух сигналов при -16 и -22 м.д. с соотношением интегральной интенсивности 1 : 2. Через 24 ч в ^{11}B ЯМР-спектре реакционной смеси изменений не наблюдалось (рис. 2б). При добавлении еще 0.267 ммоль Br_2 наблюдалось уменьшение интенсивности сигнала при -31 м.д. от исходного октагидротрибората и увеличение интенсивности сигналов при -13 и -30 м.д. от монобромзамещенного производного (рис. 2с). При последующем добавлении еще 0.267 ммоль Br_2 наблюдалось полное исчезновение сигнала исходного $[B_3H_8]^-$ и увеличение интенсивности сигналов от моно- и дибромзамещенного продуктов (рис. 2д).

Добавление к реакционной смеси ацетонитрила в соотношении $TBA[B_3H_8] : CH_3CN = 1 : 1$ — более сильного нуклеофила в сравнении с бромом, приводит к реакции обмена и образованию нитрильного монозамещенного продукта $[B_3H_7NCCCH_3]$.

Добавление эквивалентного количества брома к смеси трибората и амина (Et_2NH , Et_3N , $C_9H_{19}NH_2$ (INA)) в дихлорметане приводит к реакции замещения с образованием соответствующих аминзамещенных продуктов $[B_3H_7NH_2]$, $[B_3H_7NEt_3]$, $[B_3H_7INA]$. Реакция протекает не полностью, как при $-50^\circ C$, так и при комнатной температуре ($20^\circ C$). В процессе реакции происходит образование HBr , большая часть которого расходуется на реакцию протонирования амина, который, так же может выступать в качестве индуктора реакции замещения, однако такая реакция требует дополнительного нагрева. Согласно методике, описанной в работе [19], мы провели взаимодействие трибората и изонониламина в тетрагидрофуране при $T = 66^\circ C$; малорастворимый в данных условиях Bu_4NBr выпадал в осадок. Проведение реакции при вышеуказанных условиях позволило значительно увеличить выход целевого продукта $[B_3H_7INA]$, однако для полной конверсии требуется добавление избытка

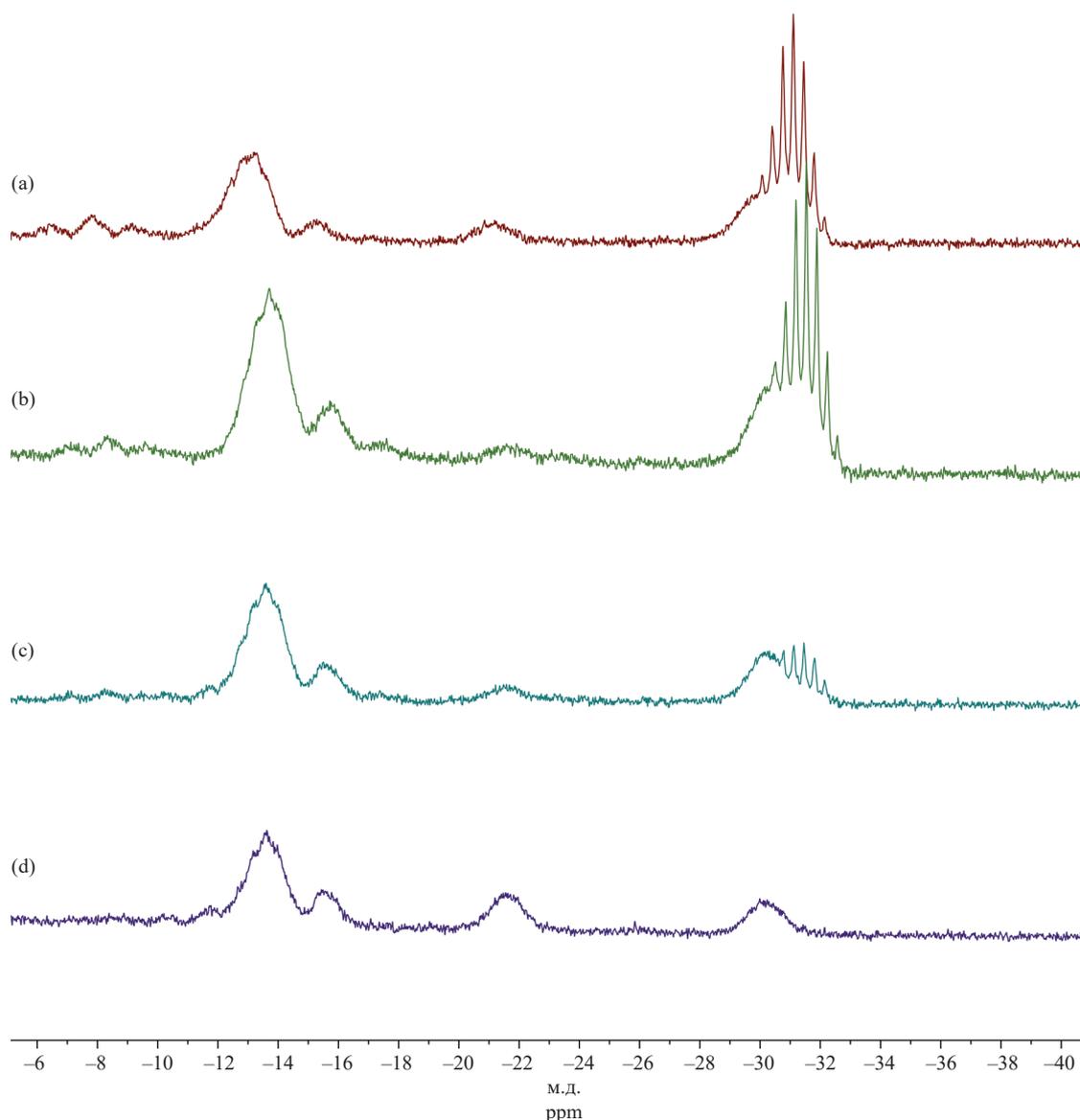


Рис. 2. ^{11}B ЯМР-спектры смеси $Bu_4N[B_3H_8]$ с Br_2 : (a) через 1 ч после начала реакции, (b) через 24 ч, (c) после добавления 0.267 ммоль Br_2 , (d) после добавления еще 0.267 ммоль Br_2

Fig. 2. ^{11}B nuclear magnetic resonance (NMR) spectra of a mixture of $Bu_4N[B_3H_8]$ with Br_2 : (a) 1 h after the start of the reaction, (b) after 24 h, (c) after adding 0.267 mmol of Br_2 , (d) after adding another 0.267 mmol of Br_2

брома. Попытка провести аналогичное взаимодействие с бензиламином привела к образованию только бромзамещенного производного, что свидетельствует о более сильной нуклеофильности брома по сравнению с бензиламином.

Взаимодействие октагидротрибората с йодом не привело к образованию йодозамещенных производных, однако при взаимодействии $[B_3H_8]^-$ с триэтиламином, диэтиламином и изонониламином в присутствии йода во всех случаях в ^{11}B ЯМР-спектрах реакционных смесей наблюдались характерные для монозамещенных производных

два сигнала с соотношением интегральной интенсивности 2 : 1 от аминзамещенных продуктов: при -14 и -26 м.д. для $[B_3H_7NH_2]$; -19.9 и -22.4 м.д. для $[B_3H_7NEt_3]$; -13.0 и -30.1 м.д. для $[B_3H_7INA]$, при этом наибольший выход наблюдался с изонониламином. При получении замещенных производных с помощью йода избыточный йод в реакционной смеси вступает во взаимодействие с замещенными производными аниона $[B_3H_8]^-$ с образованием побочных продуктов, колоночная хроматография помогает избавиться от нежелательных примесей, но уменьшает конечный выход целевого продукта.

Взаимодействие $[B_3H_8]^-$ с HCl в ацетонитриле

Ранее в [18] был описан способ получения нитрилиевого замещенного производного $[B_3H_7NCCH_3]$ с помощью сухого хлороводорода. Авторы использовали тетраметиламмониевую соль октагидротрибората в качестве исходного вещества. В результате взаимодействия $(Me_4N)[B_3H_8]$ с HCl в ацетонитриле получали чистое ацетонитрилзамещенное производное в растворе.

В данной работе использовалась цезиевая соль октагидротрибората, в результате чего достаточно быстро образовывался осадок CsCl, что позволило упростить очистку и увеличить выход целевого продукта $[B_3H_7NCCH_3]$.

Синтез с использованием тетрабутиламмониевой соли октагидротрибората в ацетонитриле приводит к образованию смеси ацетонитрилзамещенного производного и хлорзамещенного, что подтверждается появлением в ^{11}B ЯМР-спектре двух пар сигналов с интегральным соотношением 2 : 1 при -7.6 и -35.2 м.д. от $[B_3H_7NCCH_3]$ и при -16 и -22 м.д. от $[B_3H_7Cl]^-$. Сигналы от последнего со временем уменьшаются. Увеличение количества добавляемого HCl или увеличение времени синтеза приводит к деградации полученных продуктов.

Взаимодействие $[B_3H_8]^-$ с NCS

Получение $Bu_4N[B_3H_7Cl]$ и $Bu_4N[B_3H_6Cl_2]$

NCS является известным хлорирующим агентом в органической химии. Взаимодействие NCS с октагидротриборатным анионом приводит к образованию $[B_3H_7Cl]^-$ при соотношении $Bu_4N[B_3H_8] : NCS = 1 : 1$ и к образованию $[B_3H_6Cl_2]^-$ при соотношении $Bu_4N[B_3H_8] : NCS = 1 : 2$ (рис. 3). Последующее увеличение количества NCS приводит только к деградации борного остова.

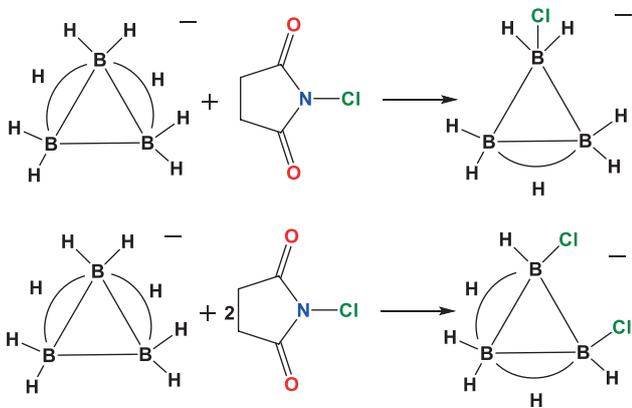


Рис. 3. Схема взаимодействия NCS с октагидротриборатным анионом

Fig. 3. Scheme of the interaction of NCS with octahydrotriborate anion

Образующийся в реакции сукцинимид вступает во взаимодействие с хлорзамещенными производными с образованием побочных продуктов, что значительно усложняет процесс очистки и снижает выходы целевых соединений. Проведение реакции и очистки хлорзамещенных производных аниона $[B_3H_8]^-$ при охлаждении до $-50^\circ C$ снижает растворимость сукцинимиды и, совместно с высаливанием его диэтиловым эфиром, позволяет избежать протекания побочных процессов.

Получение нитрилиевых и аминзамещенных производных

Взаимодействие цезиевой соли октагидротрибората с NCS в ацетонитриле приводит к получению $[B_3H_7NCCH_3]$. Реакция протекает через стадию образования монохлорзамещенного производного и представляет собой реакцию обмена, где хлор вытесняется более сильным по нуклеофильности ацетонитрилом. Процесс обмена нуклеофильного фрагмента является равновесным, выпадение осадка хлорида цезия сдвигает равновесие в сторону образования ацетонитрилиевого замещенного продукта (рис. 4).

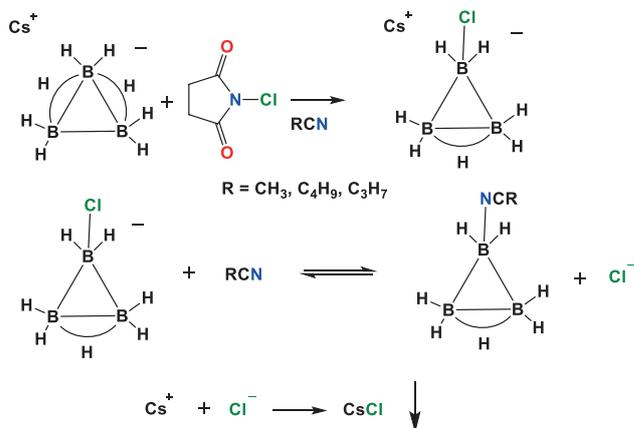


Рис. 4. Схема взаимодействия цезиевой соли октагидротрибората с NCS в ацетонитриле

Fig. 4. Scheme of the interaction of the cesium salt of octahydrotriborate with NCS in acetonitrile

Так, проведение аналогичной реакции с тетрабутиламмониевой солью октагидротрибората в ацетонитриле приводит к образованию только хлорзамещенных производных $[B_3H_7Cl]^-$ и $[B_3H_6Cl_2]^-$. Результаты работы подтверждаются данными ^{11}B ЯМР-спектроскопии. В спектрах реакционной смеси (рис. 5а) на первых стадиях реакции мы наблюдали два сигнала при -7 и -35 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 2 : 1, относящиеся к ацетонитрилиево замещенному производному, а также два сигнала при -16 и -22 м.д.,

соответствующие $[B_3H_7Cl]^-$. Через 1 ч после начала реакции происходило уменьшение интенсивности сигналов от хлорзамещенного производного вплоть до полного их исчезновения и увеличение интенсивности сигналов ацетонитрилевого замещенного продукта (рис. 5b).

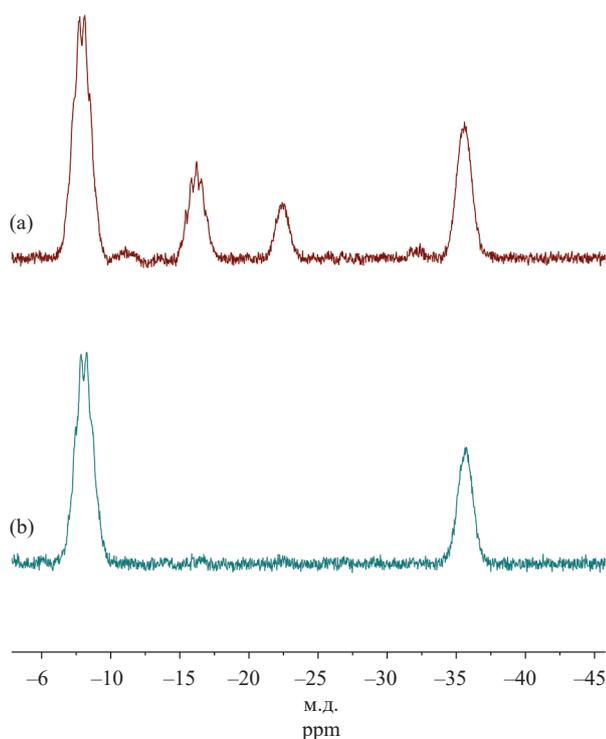


Рис. 5. ^{11}B ЯМР-спектры смеси $Bu_4N[B_3H_8]$ с NCS: (а) сразу после начала реакции, (б) через 1 ч

Fig. 5. ^{11}B NMR spectra of a mixture of $Bu_4N[B_3H_8]$ with NCS: (a) immediately after the start of the reaction, (b) after 1 h

Добавление NCS к смеси октагидротрибората с различными аминами в толуоле так же приводит к образованию замещенных производных, но значительно увеличивает время реакции из-за низкой растворимости реагентов в нем, однако позволяет избежать взаимодействия замещенных продуктов с образующимся сукцинимидом. В отличие от образующихся нейтральных замещенных производных, сукцинимид практически не растворяется в толуоле, особенно при низкой температуре, поэтому синтез и последующее выделение продуктов вели при пониженных температурах, не превышая $0^\circ C$.

В органической химии реакции хлорирования с помощью NCS описывают как радикальный процесс, который инициируется квантом света. Нами была предложена попытка проведения двух параллельных синтезов монохлорзамещенного производного октагидротрибората с использованием красной лабораторной лампы и при УФ-облучении. По данным ЯМР-спектроскопии в реакционных массах не наблюдалось абсолютно никаких различий. Таким

образом, можно сказать, что механизм реакции все же не является радикальным.

Таким образом, NCS может выступать в качестве хлорирующего агента как для получения хлорзамещенных производных октагидротриборатного аниона путем прямого взаимодействия с солями аниона $[B_3H_8]^-$, так и для получения других замещенных производных через замену нуклеофильного фрагмента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все вышеописанные способы пригодны для получения замещенных производных аниона $[B_3H_8]^-$. В зависимости от нуклеофила выбор метода и условий может быть ограничен. Основными факторами, влияющими на ход реакции замещения, являются возможное протекание побочных взаимодействий между нуклеофилом и индуктором, стерические возможности, последующая изоляция реакционноспособных продуктов реакции.

В работе впервые предложено использование в качестве электрофильного индуктора NCS для синтеза хлорзамещенных, нитрильных и аминзамещенных производных. Данным способом впервые получены новые замещенные производные $[B_3H_7NCR]$, ($R = Et, i-Pr, Bn$), $[B_3H_7NH_2R]$, ($R = C_9H_{19}, Bn$).

В работе усовершенствованы и систематизированы известные методики получения замещенных производных октагидротриборатного аниона. Для получения нитрильных замещенных с помощью сухого хлороводорода, использование цезиевой соли позволяет облегчить выделение продукта.

Разработаны новые способы получения галогензамещенных $Bu_4N[B_3H_7Cl]$, $Bu_4N[B_3H_7Br]$, $Bu_4N[B_3H_6Cl_2]$, $Bu_4N[B_3H_6Br_2]$; нитрильных $[B_3H_7NCR]$, ($R = CH_3, Et, i-Pr, Ph$); аминзамещенных производных $[B_3H_7NH_2R]$, ($R = C_9H_{19}, Bn$), $[B_3H_7NHEt_2]$, $[B_3H_7NEt_3]$ путем взаимодействия октагидротриборатного ($1-$) аниона с галогенами (Br_2, I_2) и с NCS. Установлено, что при получении аминзамещенных производных с помощью брома происходит протонирование амина, во избежание этого необходимо повышение температуры синтеза до $66^\circ C$.

При использовании йода в качестве индуктора, его избыток может приводить к деструкции целевого соединения, поэтому выделение целевого продукта необходимо проводить сразу после полной конверсии исходного аниона $[B_3H_8]^-$.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии

наук (ИОНХ РАН). Исследования проводились с использованием оборудования Центра коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов ИОНХ РАН.

Acknowledgments

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the State Assignment of the Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS). This research was performed using the equipment of the Research Sharing Center of Physical Methods for Studying Substances and Materials at IGIC RAS.

Вклад авторов

А.А. Лукошкова – проведение экспериментальных исследований, анализ результатов, написание текста статьи.

А.Т. Шуляк – проведение экспериментальных исследований, анализ результатов, написание текста статьи.

Е.Е. Посыпайко – проведение экспериментальных исследований, анализ результатов, написание текста статьи.

Н.А. Селиванов – проведение ЯМР анализа.

А.В. Голубев – проведение ЯМР анализа.

А.С. Кубасов – проведение рентгеноструктурного анализа.

А.Ю. Быков – курирование проекта, разработка концепции исследования, редактирование текста статьи.

А.П. Жданов – ресурсы.

К.Ю. Жижин – курирование проекта, разработка концепции исследования, редактирование текста статьи.

Н.Т. Кузнецов – руководитель проекта.

Authors' contributions

A.A. Lukoshkova – conducting the experiments, analysis of the results, and writing the text of the manuscript.

A.T. Shulyak – conducting the experiments, analysis of the results, and writing the text of the manuscript.

E.E. Posypayko – conducting the experiments, analysis of the results, and writing the text of the manuscript.

N.A. Selivanov – conducting NMR analysis.

A.V. Golubev – conducting NMR analysis.

A.S. Kubasov – conducting X-ray diffraction analysis.

A.Yu. Bykov – project supervision, development of the research concept, and editing the text of the article.

A.P. Zhdanov – resources.

K.Yu. Zhizhin – project supervision, development of the research concept, and editing the text of the article.

N.T. Kuznetsov – project manager.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Yoon C.W., Carroll P.J., Sneddon L.G. Ammonia triborane: A new synthesis, structural determinations, and hydrolytic hydrogen-release properties. *J. Am. Chem. Soc.* 2009;131(2):855–864. <https://doi.org/10.1021/ja808045p>
2. Huang Z., Eagles M., Porter S., Sorte E.G., Billet B., Corey R.L., et al. Thermolysis and solid state NMR studies of NaB_3H_8 , $NH_3B_3H_7$, and $NH_4B_3H_8$. *Dalt. Trans.* 2013;42(3):701–708. <https://doi.org/10.1039/c2dt31365k>
3. Jensen S.R.H., Paskevicius M., Hansen B.R.S., Jakobsen A.S., Møller K.T., White J.L., et al. Hydrogenation properties of lithium and sodium hydride – *closo*-borate, $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ and $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, composites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018;20(23):16266–16275. <https://doi.org/10.1039/c7cp07776a>
4. Kher S.S., Romero J.V., Caruso J.D., Spencer J.T. Chemical vapor deposition of metal borides: The formation of neodymium boride thin film materials from polyhedral boron clusters and metal halides by chemical vapor deposition. *Appl. Organomet. Chem.* 2008;22(6):300–307. <https://doi.org/10.1002/aoc.1383>
5. Chen H., Zou X. Intermetallic borides: structures, synthesis and applications in electrocatalysis. *Inorg. Chem. Front.* 2020;7(11):2248–2264. <https://doi.org/10.1039/d0qi00146e>
6. Goedde D.M., Girolami G.S. A new class of CVD precursors to metal borides: $Cr(B_3H_8)_2$ and related octahydrotriborate complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 2004;126(39):12230–12231. <https://doi.org/10.1021/ja046906c>
7. Bürchner M., Erle A.M.T., Scherer H., Krossing I. Synthesis and characterization of boranate ionic liquids (BILs). *Chemistry.* 2012;18(8):2254–2262. <https://doi.org/10.1002/chem.201102460>
8. Dodds A.R., Kodama G. Reactions of tetraborane(10) with mono- and dimethylamine. *Inorg. Chem.* 1977;16(11):2900–2903. <https://doi.org/10.1021/ic50177a046>
9. Kodama G., Parry R.W. The Preparation and Structure of the Diammoniate of Tetraborane. *J. Am. Chem. Soc.* 1960;82(24):6250–6255. <https://doi.org/10.1021/ja01509a012>
10. Bykov A.Y., Razgonyaeva G.A., Mal'tseva N.N., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. A new method of synthesis of the $B_3H_8^-$ anion. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012;57(4):471–473. <https://doi.org/10.1134/s0036023612040055>
11. Chen X.M., Ma N., Zhang Q.F., Wang J., Feng X., Wei C., et al. Elucidation of the Formation Mechanisms of the Octahydrotriborate Anion ($B_3H_8^-$) through the Nucleophilicity of the B–H Bond. *J. Am. Chem. Soc.* 2018;140(21):6718–6726. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b03785>
12. Zhizhin K.Y., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. Derivatives of *closo*-decaborate anion $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ with *exo*-polyhedral substituents. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010;55(14):2089–2127. <https://doi.org/10.1134/s0036023610140019>
13. Кузнецов Н.Т., Жижин К.Ю., Кузнецов А.Н., Авдеева В.В. *Химия полиэдрических бороводородных структур*. М.: РАН; 2022. 676 с. ISBN 978-5-907366-88-6

- [Kuznetsov N.T., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov A.N., Avdeeva V.V. *Khimiya poliedricheskikh borovodorodnykh struktur (Chemistry of Polyhedral Boron Structures)*. Moscow: RAN; 2022. 676 p. (in Russ.). ISBN 978-5-907366-88-6]
14. Shulyak A.T., Bortnikov E.O., Selivanov N.A., Grigoriev M.S., Kubasov A.S., Zhdanov A.P., *et al.* Nucleophilic Substitution Reactions in the $[B_3H_8]^-$ Anion in the Presence of Lewis Acids. *Molecules*. 2022;27(3):746. <https://doi.org/10.3390/molecules27030746>
 15. Matveev E.Y., Kubasov A.S., Razgonyaeva G.A., Polyakova I.N., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. Reactions of the $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ anion with nucleophiles in the presence of halides of group IIIA and IVB elements. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015;60(7):776–785. <https://doi.org/10.1134/S0036023615070104>
 16. Retivov V., Matveev E.Y., Lisovskiy M., Razgonyaeva G., Ochertyanova L., Zhizhin K.Y., *et al.* Nucleophilic substitution in closo-decaborate $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ in the presence of carbocations. *Russ. Chem. Bull.* 2010;59(3):550–555. <https://doi.org/10.1007/s11172-010-0123-2>
 17. Drummond A., Morris J.H. Reactions of the octahydrotriborate (-1) ion with mercury salts. *Inorganica Chim. Acta.* 1977;24(C): 191–194. [https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)93871-4](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(00)93871-4)
 18. Dolan P.J., Kindsvater J.H., Peters D.G. Electrochemical oxidation and protonation of octahydrotriborate anion. *Inorg. Chem.* 1976;15(9):2170–2173. <https://doi.org/10.1021/ic50163a034>
 19. Das M.K., Bhaumik A. Synthesis and characterization of some amine-triborane(7) adducts. *Indian J. Chem. Sect A.* 1996;35A(9):790–792.

Об авторах

Лукошкова Анна Анатольевна, младший научный сотрудник лаборатории химии легких элементов и кластеров, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук (ИОНХ РАН) (119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31). E-mail: anya.lukoshkova@yandex.ru. Scopus Author ID 58781647200, <https://orcid.org/0009-0002-7580-1315>

Шуляк Александра Тимуровна, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории химии легких элементов и кластеров, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук (ИОНХ РАН) (119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31). E-mail: shulachkaa@gmail.com. Scopus Author ID 57225000199, <https://orcid.org/0000-0001-5713-2184>

Посыпайко Елизавета Евгеньевна, студент, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук (ИОНХ РАН) (119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31). E-mail: lizapos2003@gmail.com. <https://orcid.org/0009-0004-4813-4531>

Селиванов Никита Алексеевич, к.х.н., научный сотрудник лаборатории нанобиоматериалов и биоэффекторов для терапии социально-значимых заболеваний, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук (ИОНХ РАН) (119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31). E-mail: Goovee@yandex.ru. Scopus Author ID 57189441382, SPIN-код РИНЦ 2095-0956, <https://orcid.org/0000-0001-7426-5982>

Голубев Алексей Валерьевич, к.х.н., научный сотрудник лаборатории нанобиоматериалов и биоэффекторов для терапии социально-значимых заболеваний, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук (ИОНХ РАН) (119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31). E-mail: golalekseival@mail.ru. Scopus Author ID 57215609169, SPIN-код РИНЦ 1591-7846, <https://orcid.org/0000-0003-2605-4923>

Кубасов Алексей Сергеевич, к.х.н., научный сотрудник лаборатории химии легких элементов и кластеров, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук (ИОНХ РАН) (119991, 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>

Быков Александр Юрьевич, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии легких элементов и кластеров, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук (ИОНХ РАН) (119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31). E-mail: bykov@igic.ras.ru. Scopus Author ID 17433685800, ResearcherID N-7157-2015, SPIN-код РИНЦ 9498-8148, <https://orcid.org/0000-0003-1793-8487>

Жданов Андрей Петрович, к.х.н., научный сотрудник лаборатории химии легких элементов и кластеров, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук (ИОНХ РАН) (119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31). E-mail: zhdanov@igic.ras.ru. Scopus Author ID 36350472200, SPIN-код РИНЦ 1544-8482, <https://orcid.org/0000-0003-4083-386X>

Жижин Константин Юрьевич, д.х.н., профессор, чл.-корр. РАН, главный научный сотрудник лаборатории химии легких элементов и кластеров, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук (ИОНХ РАН) (119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31); профессор кафедры неорганической химии, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: zhizhin@igic.ras.ru. Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013, SPIN-код РИНЦ 4605-4065, <https://orcid.org/0000-0002-4475-124X>

Кузнецов Николай Тимофеевич, д.х.н., профессор, академик РАН, заведующий лабораторией химии легких элементов и кластеров, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук (ИОНХ РАН) (119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31). E-mail: ntkuz@igic.ras.ru. Scopus Author ID 56857205300, ResearcherID S-1129-2016, SPIN-код РИНЦ 3876-6006, <https://orcid.org/0000-0002-0131-6387>

About the authors

Anna A. Lukoshkova, Junior Researcher, Chemistry of Light Elements and Clusters Laboratory, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) (31, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: anya.lukoshkova@yandex.ru. Scopus Author ID 58781647200, <https://orcid.org/0009-0002-7580-1315>

Alexandra T. Shulyak, Postgraduate Student, Junior Researcher, Chemistry of Light Elements and Clusters Laboratory, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) (31, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: shulachkaa@gmail.com. Scopus Author ID 57225000199, <https://orcid.org/0000-0001-5713-2184>

Elizaveta E. Posypayko, Student, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) (31, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: lizapos2003@gmail.com. <https://orcid.org/0009-0004-4813-4531>

Nikita A. Selivanov, Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Laboratory of Nanobiomaterials and Bioeffectors for Theranostics of Socially Significant Diseases, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) (31, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: Goovee@yandex.ru. Scopus Author ID 57189441382, RSCI SPIN-code 2095-0956, <https://orcid.org/0000-0001-7426-5982>

Aleksey V. Golubev, Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Laboratory of Nanobiomaterials and Bioeffectors for Theranostics of Socially Significant Diseases, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) (31, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: golalekseival@mail.ru. Scopus Author ID 57215609169, RSCI SPIN-code 1591-7846, <https://orcid.org/0000-0003-2605-4923>

Aleksey S. Kubasov, Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Chemistry of Light Elements and Clusters Laboratory, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) (31, Leninskii pr., Moscow, 119991, 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>

Alexander Yu. Bykov, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Chemistry of Light Elements and Clusters Laboratory, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) (31, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: bykov@igic.ras.ru. Scopus Author ID 17433685800, ResearcherID N-7157-2015, RSCI SPIN-code 9498-8148, <https://orcid.org/0000-0003-1793-8487>

Andrey P. Zhdanov, Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Chemistry of Light Elements and Clusters Laboratory, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) (31, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: zhdanov@igic.ras.ru. Scopus Author ID 36350472200, RSCI SPIN-code 1544-8482, <https://orcid.org/0000-0003-4083-386X>

Konstantin Yu. Zhizhin, Dr. Sci. (Chem.), Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Chief Researcher, Chemistry of Light Elements and Clusters Laboratory, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) (31, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia); Professor, Department of Inorganic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: zhizhin@igic.ras.ru. Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013, RSCI SPIN-code 4605-4065, <https://orcid.org/0000-0002-4475-124X>

Nikolay T. Kuznetsov, Dr. Sci. (Chem.), Academician of the Russian Academy of Sciences, Head, Chemistry of Light Elements and Clusters Laboratory, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) (31, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: ntkuz@igic.ras.ru. Scopus Author ID 56857205300, ResearcherID S-1129-2016, RSCI SPIN-code 3876-6006, <https://orcid.org/0000-0002-0131-6387>

УДК 621.315.5

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-72-87>



ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

Методы синтеза титаната бария как компонента функциональной диэлектрической керамики

А.А. Холодкова^{1,2}, А.В. Резниченко¹, А.А. Васин¹, А.В. Смирнов^{1,✉}

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, 119454 Россия

² Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119234 Россия

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

Аннотация

Цели. Проанализировать общие принципы и последние достижения в области синтеза порошков титаната бария высокой чистоты и гомогенности для изготовления электронных компонентов.

Результаты. Рассмотрены основные публикации о синтезе порошка титаната бария, включая работы последних лет, отмечены достоинства и недостатки различных методов синтеза с технологической точки зрения. Проанализированы группы методов, основанные на твердофазном взаимодействии реагентов, и методы «мокрой химии». Отдельно обсуждены возможности получения частиц титаната бария неизометричной формы, предназначенные для создания текстурированной керамики.

Выводы. Титанат бария является широко известным сегнетоэлектриком с высокой диэлектрической проницаемостью и низким значением диэлектрических потерь и применяется в качестве компонента керамических изделий электроники, например, для конденсаторов, запоминающих устройств, оптоэлектронных устройств, пьезоэлектрических преобразователей. Возможности производства функциональной керамики на основе порошка титаната бария во многом зависят от его фазовых и морфологических характеристик, которые определяются на этапе синтеза. Одними из важнейших факторов, влияющих на функциональные характеристики керамики, выступают чистота и морфология используемого порошкового сырья.

Ключевые слова

титанат бария, сегнетоэлектрики, пьезокерамика, перовскитоподобные оксидные сегнетоэлектрики, твердофазный синтез, золь-гель метод, гидротермальный синтез, сверхкритический водный флюид

Поступила: 31.12.2022

Доработана: 03.10.2023

Принята в печать: 26.01.2024

Для цитирования

Холодкова А.А., Резниченко А.В., Васин А.А., Смирнов А.В. Методы синтеза титаната бария как компонента функциональной диэлектрической керамики. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(1):72–87. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-72-87>

REVIEW ARTICLE

Methods for the synthesis of barium titanate as a component of functional dielectric ceramics

Anastasia A. Kholodkova^{1,2}, Alexander V. Reznichenko¹, Alexander A. Vasin¹, Andrey V. Smirnov¹✉

¹ MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454 Russia

² Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

✉ Corresponding author; e-mail: smirnov_av@mirea.ru

Abstract

Objectives. To examine the general principles and recent advances in the synthesis of high-purity and high-homogeneity barium titanate powders in the manufacture of electronic components.

Results. The main publications regarding the synthesis of barium titanate powder, including the works of recent years, were analyzed. The technological advantages and disadvantages of various synthesis methods were identified. Groups of methods based on solid-state interaction of reagents and methods of “wet chemistry” were also considered. The possibilities of producing barium titanate particles of non-isometric shapes for creating textured ceramics were discussed separately.

Conclusions. Barium titanate is a well-known ferroelectric with a high dielectric constant and low dielectric loss. It is used as a component in ceramic electronic products, for example, capacitors, memory devices, optoelectronic devices, and piezoelectric transducers. The possibilities of producing functional ceramics based on barium titanate powder largely depend on its state and morphological characteristics, determined during the synthesis stage. The most important factors affecting the functional characteristics of ceramics are the purity and morphology of the powder raw materials used.

Keywords

barium titanate, ferroelectrics, piezoceramics, perovskite-like oxide ferroelectrics, solid-state synthesis, sol–gel method, hydrothermal synthesis, supercritical water

Submitted: 31.12.2022

Revised: 03.10.2023

Accepted: 26.01.2024

For citation

Kholodkova A.A., Reznichenko A.V., Vasin A.A., Smirnov A.V. Methods for the synthesis of barium titanate as a component of functional dielectric ceramics. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(1):72–87. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-72-87>

ВВЕДЕНИЕ

Синтез сложных оксидов зачастую является непростой задачей как в лабораторной, так и в промышленной практике. В состав таких соединений, помимо кислорода, входит два или более других химических элементов. В зависимости от их количественного соотношения и условий процесса синтеза из одних и тех же компонентов могут быть получены стабильные соединения различных составов. Поэтому направленный синтез однофазного продукта со строго определенной стехиометрией требует использования определенных технологических приемов. В настоящее время в области химии твердого тела разработано несколько групп методов получения сложных оксидов, включающих высокотемпературную обработку реагентов, синтез в потоке, в расплаве, гидротермальный синтез и другие методы с использованием растворов, а также их комбинации. В статье рассмотрены принципы наиболее важных и используемых методов.

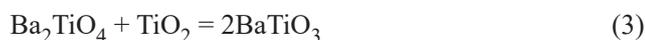
МЕТОДЫ СИНТЕЗА ТИТАНАТА БАРИЯ

Титанат бария обладает сегнетоэлектрическими свойствами при температуре ниже 120°C. Важнейшими требованиями к мелкокристаллическому порошку BaTiO₃ являются высокая чистота, однородность фазового состава, узкое размерное распределение кристаллов, их одинаковая (как правило, округлая) форма и низкая степень агломерирования [1]. К настоящему времени разработано большое число способов синтеза порошка BaTiO₃, которые возможно отнести к той или иной из основных групп методов синтеза сложных оксидов. Существует и немало гибридных методов (золь-гель гидротермальный, золь-гель в сверхкритической среде и др.).

Высокотемпературный твердофазный синтез

Для синтеза чистого BaTiO₃ твердофазным методом обычно используют в качестве исходных реагентов

BaCO₃ и TiO₂. Реагенты смешивают путем помола в мельнице от 2 до 24 ч на воздухе или в среде спирта. Приготовленную смесь высушивают на воздухе при температуре около 80°C. Синтез проводят при температуре от 800 до 1400°C на протяжении времени до 8 ч [2–6]. Процесс превращения реагентов в конечный продукт, метатитанат бария, можно разделить на три этапа [2]. При нагревании реакционной смеси происходит разложение карбоната бария с образованием оксида и диффузия ионов бария в структуру диоксида титана. Чистый BaCO₃ отщепляет CO₂ при температуре 825°C [4], но в присутствии TiO₂ разложение начинается при более низкой температуре. Отвод BaO из сферы реакции разложения за счет его взаимодействия с TiO₂ ускоряет процесс на начальном этапе. Появление BaTiO₃ отмечается уже при 650°C [7]. По мере формирования новой фазы BaTiO₃ на поверхности TiO₂ реакция приобретает диффузионный характер и затрудняется из-за низкой растворимости BaO в метатитанате (менее 100 мд). Это приводит к возникновению фазы ортотитаната Ba₂TiO₄ [8]. Процессы, протекающие в области фронта твердофазной реакции, можно выразить уравнениями (1)–(3):



На практике последняя реакция не всегда протекает полностью, и конечный продукт синтеза содержит нежелательные примеси Ba₂TiO₄. Размер частиц исходного BaCO₃ обычно составляет величину порядка 1 мкм, и для их взаимодействия с TiO₂ требуются достаточно высокие температуры (до 1100°C). Вследствие этого полученный продукт состоит из крупных агломератов, нуждающихся в помоле.

Разными авторами процедура помола осуществлялась как однократно в течение продолжительного времени (12 ч, 270 об/мин) [2] или с использованием диспергаторов (полиакрилат аммония) [7], так и многократно, чередуясь с прогревом смеси оксидов [6]. В некоторых работах помол осуществлялся в жидких средах, таких как вода, спирты и т.д. [9, 10]. Отмечается, что при этом поверхность реагентов оказывалась обогащенной гидроксильными и/или алкоксильными группами, что замедляло их твердофазное взаимодействие на стадии термической обработки [10, 11]. При этом повышалась реакционная способность компонентов смеси, облегчалась диффузия ионов Ba²⁺ в матрицу TiO₂. Помол реагентов до нанокристаллического состояния позволил понизить температуру синтеза до 800°C, сократить образование Ba₂TiO₄ и исключить необходимость измельчения готового продукта. В работе [12]

было показано, что подобный эффект сохранялся при продолжительности помола до 20 ч, после чего возникала обратная агломерация частиц. Вследствие диффузионного характера процесса форма и размер частиц продукта в отсутствие интенсивного агломерирования при пониженной температуре были близки к форме и размерам частиц исходного TiO₂ [7]. Эффект наследования морфологии предоставляет возможность управления характеристиками конечного продукта на этапе планирования синтеза.

Отмечается, что понижение давления воздуха или CO₂ над оксидами в ходе процесса повышает их реакционную способность за счет более легкого выделения CO₂ [7]. Однако при этом в большей мере происходит образование Ba₂TiO₄. Увеличение давления CO₂ над реакционной смесью (до 100 кПа), в свою очередь, позволяет полностью подавить образование ортотитаната. Применение предварительного помола реагентов и контроль давления CO₂ создают условия для синтеза чистого нанокристаллического BaTiO₃ путем высокотемпературного твердофазного превращения (рис. 1).

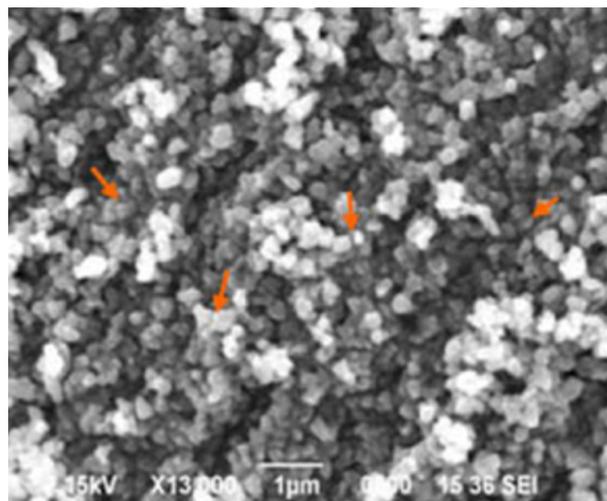


Рис. 1. Снимок сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) образца BaTiO₃, синтезированного по высокотемпературному твердофазному методу при 800°C [6]

Fig. 1. Scanning electron microscope (SEM) image of a BaTiO₃ sample synthesized by high-temperature solid-state method at 800°C [6]

В качестве альтернативного помолу метода подготовки реакционной смеси к твердофазному превращению используют ультразвуковую (УЗ) обработку [13–16]. В зависимости от природы среды, в которую помещаются реагенты, УЗ-обработка оказывает диспергирующий эффект (например, в этаноле [16]), а также может приводить к химической активации поверхности. BaCO₃ способен частично растворяться в нещелочных водных растворах.

Установлено, что при воздействии УЗ-излучения происходит перегруппировка ионов бария на поверхности частиц TiO_2 , обладающей отрицательным ζ -потенциалом [14]. В результате этих процессов понижается температура, необходимая для превращения обработанной смеси реагентов в титанат бария, по сравнению со случаем помола, а также уменьшается средний размер частиц продукта.

Механохимический синтез

Механическая обработка реагентов при твердофазном получении BaTiO_3 часто является подготовительным этапом перед их высокотемпературным прогревом. Однако в ряде работ было показано, что получение титаната бария осуществимо полностью механохимическим путем [17–21].

Источником ионов титана, как и при высокотемпературном синтезе, в подобном процессе служит TiO_2 , а в качестве источника ионов бария эффективнее оказываются BaO или Ba(OH)_2 [17]. Следует отметить, что эти соединения бария склонны к взаимодействию с углекислым газом и водой из окружающего воздуха. Для корректной оценки количества реагента операции с BaO и Ba(OH)_2 необходимо проводить в инертной атмосфере. Путь от реагентов к конечному продукту проходит через образование промежуточного соединения Ba_2TiO_4 [22]. Температуры, близкой к комнатной, при которой проводят механохимический синтез, недостаточно для разложения BaCO_3 , в результате реакция идет медленно или тормозится. По этой же причине некоторые авторы проводят реакцию между оксидами бария и титана без доступа CO_2 в атмосфере азота или в вакууме [22]. Среда, в которой происходит механическая обработка реакционной смеси, существенным образом влияет не только на полноту превращения, но и на размер частиц BaTiO_3 [23]. Замена газовой среды на жидкую (например, толуол) позволяет получить продукт, состоящий из более мелких кристаллов. Отмечается также важная роль конструкции мельниц. Так, шаровая мельница позволяет достичь близкой к 100% степени превращения смеси BaO и TiO_2 в BaTiO_3 за 4 ч, в то время как при использовании атритора достаточно 12 мин для полного прохождения реакции между TiO_2 и BaCO_3 [17, 19]. Для повышения интенсивности механического воздействия при проведении синтеза в шаровой мельнице выбирают достаточно высокое соотношение масс шаров и реакционной смеси: от 20 : 1 до 25 : 1 [17, 22, 23]. В работе [20] был установлен диапазон значений энергии 50–160 мДж, сообщаемой шаром при ударе, при котором обеспечивается превращение смеси оксидов бария и титана в BaTiO_3 . На основании этих значений могут быть выбраны эффективные условия для механохимического синтеза.

Мягкий механохимический синтез без термической обработки реагентов дает возможность получения кристаллических частиц BaTiO_3 , близких по размерам к наночастицам (рис. 2), при этом отличается простотой исполнения и низкими энергозатратами.

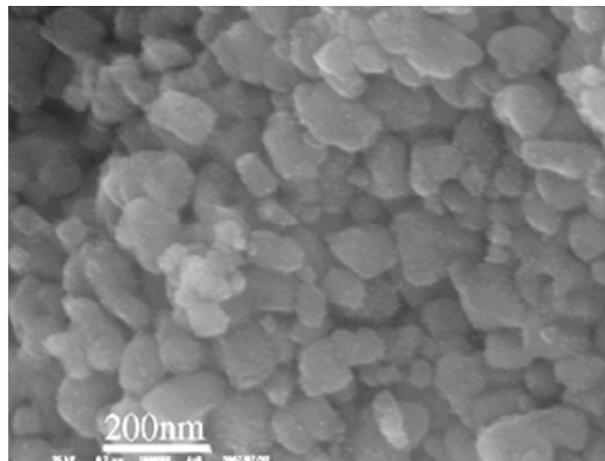


Рис. 2. Снимок СЭМ образца BaTiO_3 , полученного механохимическим синтезом [19]

Fig. 2. SEM image of a BaTiO_3 sample obtained by mechanochemical synthesis [19]

Методы комплексообразования

При использовании методов комплексообразования для синтеза кристаллического BaTiO_3 исходными реагентами выступают, как правило, соли бария ($\text{Ba(NO}_3)_2$, BaCO_3 , BaCl_2 , $\text{Ba(CH}_3\text{COO)}_2$) и различные соединения титана (бутоксид, изопропоксид, тетрагидрид, диоксид). Хелатирующими агентами являются лимонная или этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА) кислоты. Вспомогательными реагентами также могут быть этиленгликоль, гидроксид аммония и азотная кислота.

В начале цитратного процесса проводят гидролиз титансодержащего реагента в кислой среде комплексообразователя и готовят раствор соли бария (если реагент — BaCO_3 , также растворяют его в кислой среде). Смешением приготовленных растворов получают раствор цитрата бария–титана [24]. На данном этапе важен контроль кислотности среды, поскольку состав смешанного цитрата зависит от pH. При низком его значении образуется комплекс состава $\text{BaTi(C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с молярным соотношением катионов 1 : 1, а при повышении pH — $\text{Ba}_2\text{Ti(C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, где соотношение $\text{Ba} : \text{Ti} = 2 : 1$ [25]. Для соблюдения в прекурсорной стехиометрии конечного продукта (BaTiO_3) в реакционной среде поддерживают pH 5–6 добавлением необходимого количества NH_4OH или HNO_3 [26, 27]. В некоторых работах лимонную кислоту заменяют на ЭДТА, являющуюся более сильным

комплексообразователем [27, 28]. Операции, проводимые с реагентами в соответствии с методом Печини, сходны с описанными, за исключением добавления в реакционную систему этиленгликоля на одной из стадий [29]. В работе [30] представлена более простая схема подготовки прекурсора путем растворения BaCl_2 и TiO_2 в растворе лимонной кислоты при нагревании и перемешивании вплоть до образования вязкого геля.

Далее из растворов выпаривают воду (90°C , 1–2 ч) и высушивают получившийся прекурсор. В методе Печини на несколько часов поднимают температуру до 180°C для этерификации этиленгликоля и лимонной кислоты и образования полимера.

Заключительным этапом синтеза в каждом из методов является высокотемпературный прогрев прекурсора, в течение которого происходит удаление органических компонентов и кристаллизация BaTiO_3 . Прогрев продолжительностью до 8 ч производят на воздухе при температурах от 600 до 1000°C . Предшествующие прогреву стадии синтеза направлены на достижение высокой степени смешения реагентов. Условия прогрева, в свою очередь, определяют фазовую чистоту и особенности морфологии кристаллов BaTiO_3 .

В литературе представлены две точки зрения на механизм процесса, происходящего при прогреве прекурсора. Согласно одной из них, в диапазоне температур от 380 до 525°C прекурсор превращается в промежуточное соединение состава $\text{BaTi}_2\text{O}_5\text{CO}_3$, которое разлагается при температуре около 690°C с образованием конечного титаната бария [31]. Другие авторы на основании наблюдений за разложением прекурсора установили, что при нагревании имеет место только частичное образование промежуточного соединения [32]. Большая часть прекурсора разлагается на BaCO_3 и TiO_2 (рентгеноаморфный) в области температур от 435 до 500°C , которые вступают во взаимодействие при температуре около 600°C [25, 26, 32]. Механизм разложения зависит от условий нагрева [32]. Систематическое исследование [33] показало, что избежать образования BaCO_3 возможно, увеличивая продолжительность удаления органических компонентов при низкой температуре (около 300°C) и времени до 24 ч, при которой еще не происходит образования карбоната. Перед дальнейшим увеличением температуры следует произвести помол прекурсора. Нагревание до верхнего значения температуры рекомендуется проводить с максимально возможной скоростью [27] и использовать длительную выдержку (около 8 ч) [33]. При соблюдении подобных условий повышается чистота продукта, он не содержит примеси BaCO_3 .

Существенным выводом из исследований механизма разложения прекурсора является факт

образования BaCO_3 и TiO_2 в виде отдельных фаз при температурах более низких, чем температура начала кристаллизации BaTiO_3 . Это означает, что смешение катионов на атомном уровне, достигнутое путем приготовления комплексных соединений, нарушается при температурной обработке прекурсора, и BaTiO_3 образуется в ходе твердофазной реакции BaCO_3 и TiO_2 [25]. Преимуществом, которое обеспечивает комплексообразование по сравнению с традиционным твердофазным синтезом, является более мелкий размер взаимодействующих частиц (нанометры), которого не позволяет достигнуть механическая обработка менее дисперсных реагентов. В результате размеры кристаллов продукта также оказываются в микро- и нанодиапазонах (до 130 нм). При определенных условиях возможно получить образцы, состоящие из кристаллов размером менее 50 нм с узким распределением [29, 32, 34] (рис. 3).

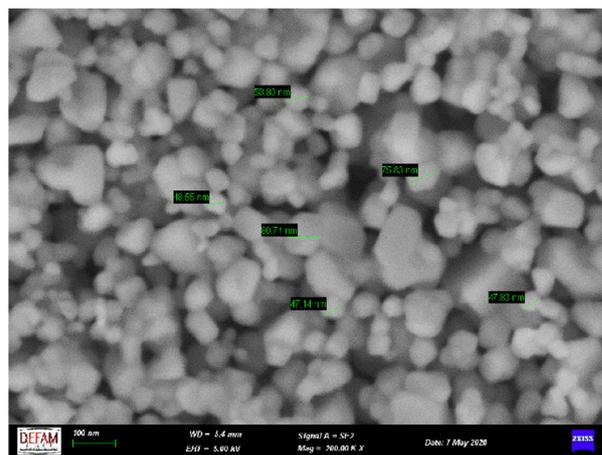


Рис. 3. Снимок СЭМ нанокристаллов BaTiO_3 , полученных методом Печини [29]

Fig. 3. SEM image of BaTiO_3 nanocrystals obtained by the Pechini method [29]

Еще одним достоинством рассматриваемой технологии является высокий уровень контроля стехиометрии продукта, обеспечиваемый возможностью образования в растворе смешанных комплексов с заданным соотношением $\text{Ba} : \text{Ti}$ [35]. Однако нанокристаллы в значительной мере склонны к агломерированию за счет невысоких значений ζ -потенциала при pH раствора выше 1.5 [36]. Понижает их дисперсность температурная обработка на заключительном этапе процесса [34]. Высокая степень агломерации порошка создает затруднения при спекании керамики, поскольку поведение структуры содержащих агломераты заготовок при обжиге недостаточно изучено [35]. По разным данным, нанокристаллы BaTiO_3 , полученные методами комплексообразования, составляют агломераты размером от 0.2 до 2.0 мкм [32, 37].

Золь-гель метод

Золь-гель метод применяется для получения кристаллических порошков BaTiO_3 наравне с изготовлением тонких пленок, покрытий и аэрогелей [38–43]. Этот метод легко позволяет регулировать стехиометрию конечного продукта и изготавливать порошки различных титанатов бария (BaTiO_3 , Ba_2TiO_4 , BaTi_2O_5 , BaTi_4O_9), соответствующим образом изменяя мольное соотношение реагентов [44, 45].

Для синтеза BaTiO_3 золь-гель методом, как и для большинства других сложных оксидов, одним из исходных реагентов является алкоксид переходного металла (изопропилат или бутилат титана) ввиду его высокой активности в реакции гидролиза и конденсации [46, 47]. Ионы бария вводят в реакционную смесь в виде спиртового раствора гидроксида, ацетата, ацетилацетоната или также алкоксидов [44, 46, 48, 49]. Реагенты смешивают в сухой инертной атмосфере, избегая их взаимодействия с парами воды или углекислым газом [46, 48]. В этом отношении более удобным является выбор ацетилацетоната или ацетата бария, поскольку они более стабильны по отношению к влажности [46]. В результате смешивания реагентов происходит быстрый и полный алкоголиз алкоксидов и поликонденсация с образованием связей Ti-O-Ti и Ti-O-Ba^{2+} [48]. В кислой среде (рН 2.5–3.5), обеспечиваемой присутствием уксусной кислоты, путем гидролиза смесь превращают в золь [46, 50]. При этом молекулы воды способствуют перераспределению фрагментов конденсированной системы за счет образования водородных связей [48]. При повышении рН гидролиз алкоксидов ведет к кристаллизации из раствора гидроксидов и оксидов металлов, но не к образованию геля [51]. Скорость гидролиза уменьшается с длиной углеродной цепочки алкоксидов [46], а также зависит от присутствия вспомогательных веществ. Добавление хелатирующих агентов (например, ацетилацетона) или ПАВ в реакционную смесь позволяет контролировать ход конденсации и рост полимера за счет понижения скорости реакции [46, 52]. Гелеобразование чаще проводят при комнатной температуре для достижения более однородной структуры, поскольку нагрев закономерно ускоряет процесс [50]. Приготовленный гель высушивают при температурах от 50 до 110°C от нескольких часов до нескольких дней. По наблюдениям разных авторов, структура геля и прекурсора, а также температура, необходимая для прокаливания, зависят от природы Ва-содержащего реагента. Нагревание прекурсора до 200°C сопровождается испарением остатков растворителя, далее до 400°C происходит пиролиз органических фрагментов. Порошок, нагретый до 500°C, имеет аморфную структуру. Начало кристаллизации BaTiO_3 наблюдается около 550°C в случае синтеза из ацетата или

изопропилата бария [44, 49], при 600°C при синтезе из гидроксида [48] и при 620°C при использовании ацетилацетоната бария [46]. Механизм кристаллизации BaTiO_3 из геля не имеет однозначной интерпретации. В некоторых работах сообщается об отсутствии каких-либо промежуточных соединений и непосредственном образовании BaTiO_3 из прекурсора [44, 48]. Существует точка зрения, что при разложении геля титанату бария предшествует оксикарбонат $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{CO}_3$ [49]. Вероятнее разложение геля с образованием BaCO_3 и TiO_2 , которые затем вступают в твердофазное взаимодействие [46, 49, 52], как и при методах комплексообразования.

В большинстве работ прокаливание геля продолжительностью до 2 ч проводят при температуре до 900°C [44, 46, 49, 52]. Некоторые авторы отмечали слабую кристалличность продукта [46] и присутствие в нем небольших количеств BaCO_3 [52–54]. Кристаллы в однофазных порошках BaTiO_3 , полученных золь-гель методом, имели узкое размерное распределение в диапазоне от 37 до 70 нм (рис. 4) [49, 52, 55].

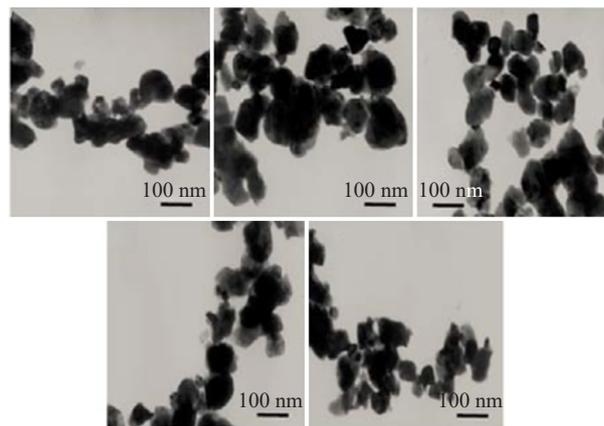


Рис. 4. Снимки кристаллов BaTiO_3 , полученных золь-гель методом, сделанные просвечивающим электронным микроскопом (ПЭМ) [52]

Fig. 4. Transmission electron microscope (TEM) images of BaTiO_3 crystals obtained by sol-gel method [52]

Гидротермальный метод

Гидротермальный метод является одним из основных, используемых для получения BaTiO_3 . В качестве исходных соединений обычно используют соли бария (BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) или $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и диоксид титана в аморфном или кристаллическом состоянии [56–58]. Реакционная способность аморфного TiO_2 в гидротермальных условиях выше, чем кристаллического [59], поэтому часто его получают *in situ*, применяя как реагенты алкоксиды или хлориды титана, которые в начале процесса претерпевают гидролиз с образованием $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [57, 60, 61]. Смесь реагентов в водном

растворе помещают в закрытый реактор и выдерживают при температуре от 130 до 250°C и равновесном давлении [56–58, 61] от нескольких часов [34, 56, 61] до нескольких суток [58, 62]. Продукт охлаждают, промывают раствором кислоты для удаления BaCO_3 и дистиллированной водой и высушивают на воздухе или в вакууме [34, 56, 61, 62].

В литературе существуют две точки зрения на механизм образования BaTiO_3 в гидротермальных условиях. Согласно одной из них, превращение осуществляется по твердофазному механизму, без растворения TiO_2 [63, 64]. В данном случае раствор облегчает транспорт ионов Ba^{2+} к поверхности TiO_2 по сравнению с высокотемпературным твердофазным синтезом, а модель образования продукта остается той же: возникновение слоя BaTiO_3 на поверхности TiO_2 и постепенное продвижение фронта реакции внутрь исходных частиц. В соответствии с другой точкой зрения, имеет место механизм растворения-осаждения, при котором зародышеобразование происходит гомогенно в растворе в результате реакции Ba^{2+} и $\text{Ti}(\text{OH})_n^{4-n}$ [58, 63–65]. Эта точка зрения находит больше экспериментальных подтверждений, и к ней склоняется большинство авторов.

Важным достоинством гидротермального синтеза является то, что BaTiO_3 представляет собой единственную устойчивую в этих условиях форму сложного оксида. Для реакционной системы были произведены расчеты термодинамических параметров для ионов, находящихся в равновесном состоянии, и с учетом растворимости составлены диаграммы, позволяющие определить условия для получения осадка BaTiO_3 при различных температурах [68]. На рис. 5 в качестве примера приведена такая диаграмма для 160°C. Видно, что осадок BaTiO_3 образуется при высоких значениях pH. Однако pH исходного раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ может оказаться недостаточно высоким для выпадения осадка [69] (рис. 6). Поэтому для поддержания необходимой основности среды в реакционную смесь изначально добавляют избыток сильных щелочей (KOH, NaOH) [56, 57, 60]. Исследование затухания рентгеновского излучения в образцах реакционных смесей и продуктов гидротермального синтеза титаната бария продолжительностью 15–120 мин при температуре 100–200°C обнаружило присутствие различных полититанатов в реакционной среде [68]. Первым формирующимся продуктом является обогащенная диоксидом титана фаза BaTi_2O_5 , затем наряду с ней возникает метатитанат BaTiO_3 ; при дальнейшем прохождении процесса появляется третья фаза Ba_2TiO_4 ; на завершающем этапе единственным продуктом остается BaTiO_3 . Образование различных фаз в гидротермальном процессе может указывать на то, что его механизм более сложен, чем предполагает модель растворения-осаждения, и имеет вклад модели *in situ*.

Проблемой в получении стехиометрического BaTiO_3 является частичное вымывание ионов Ba^{2+} с поверхности кристаллов, которое наблюдается как в кислой, так и в основной среде [24, 66, 71, 72]. Наименее интенсивно этот процесс происходит при pH 7–11 [71].

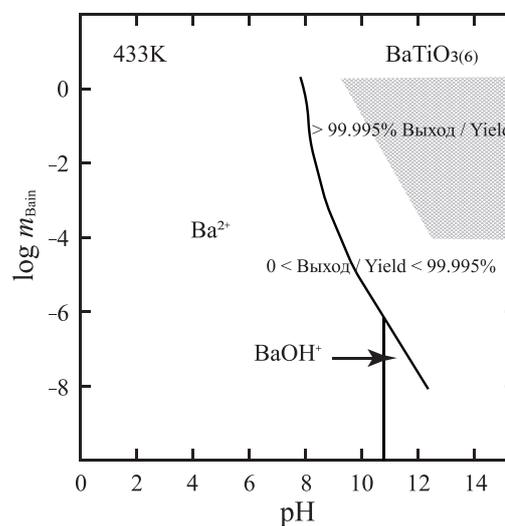


Рис. 5. Стабильные формы ионов бария в реакционной системе ($\text{Ba}^{2+} + \text{TiO}_2$) при 160°C и выход продукта BaTiO_3 в зависимости от pH и молярности ионов бария [68]

Fig. 5. Stable forms of barium ions in the Ba^{2+} - TiO_2 reaction system at 160°C and the yield of the product (BaTiO_3), depending on the pH and the input total molarity of barium ions [68]

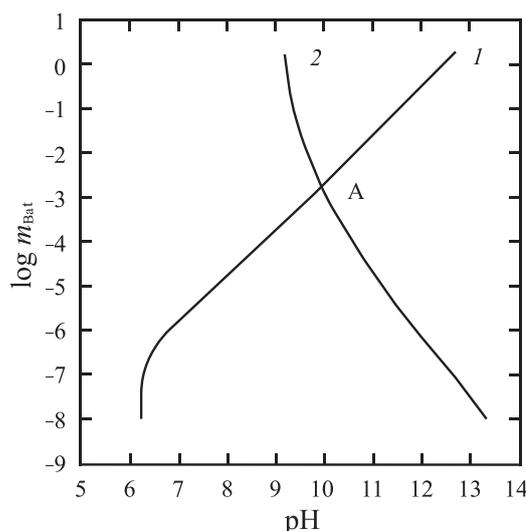


Рис. 6. Сравнение pH водного раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (1) и pH, необходимого для кристаллизации BaTiO_3 (2) при различной молярности [69]

Fig. 6. Comparison of (1) the pH of an aqueous $\text{Ba}(\text{OH})_2$ solution and (2) the pH required for crystallization of BaTiO_3 at various total molalities [69]

Гидротермально полученные кристаллы BaTiO_3 обычно имеют округлую форму и тенденцию к образованию агломератов. Для них свойственно узкое размерное распределение и средний размер от 20 до 500 нм [32, 56, 58, 61, 62]. В отдельных случаях удавалось синтезировать нанокристаллы с кубической огранкой размером от 5 до 15 нм [57] (рис. 7).

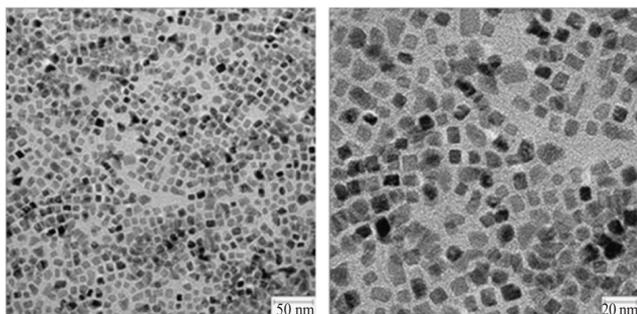


Рис. 7. Снимки ПЭМ нанокристаллов BaTiO_3 , синтезированных гидротермально при 130°C за 16 ч [57]

Fig. 7. TEM images of BaTiO_3 nanocrystals synthesized hydrothermally at 130°C in 16 h [57]

Различная способность к растворению у разных форм исходного TiO_2 позволяет получать мелкие кристаллы BaTiO_3 (до 110 нм) из аморфного оксида и более крупные (от 200 до 700 нм) из трудно-растворимого рутила [59]. Повышение основности среды ускоряет растворение TiO_2 , благодаря этому также образуются кристаллы BaTiO_3 меньшего размера [58]. Росту более крупных кристаллов способствует избыток Ba^{2+} в реакционной среде [62], увеличение температуры и продолжительности процесса [58, 61].

Синтез в сверхкритической водной среде

В сверхкритических условиях синтез порошка BaTiO_3 проводят как в проточном реакторе, так и в реакторе периодического действия. Исходными веществами служат соли или гидроксид (оксид) бария и диоксид или хлорид титана. Манипуляции с BaO и Ba(OH)_2 , связанные с подготовкой реакционной смеси, рекомендуется проводить в инертной атмосфере. В стационарных условиях синтез проходит при 400°C и 26 МПа и продолжительности 20 ч [73]. В результате получается чистый кристаллический порошок BaTiO_3 , состоящий из округлых по форме кристаллов со средним размером около 80 нм. Отдельные кристаллы достигали 370 нм (рис. 8) без использования вспомогательных реагентов.

Результаты об использовании проточных условий представлены для синтеза при температуре

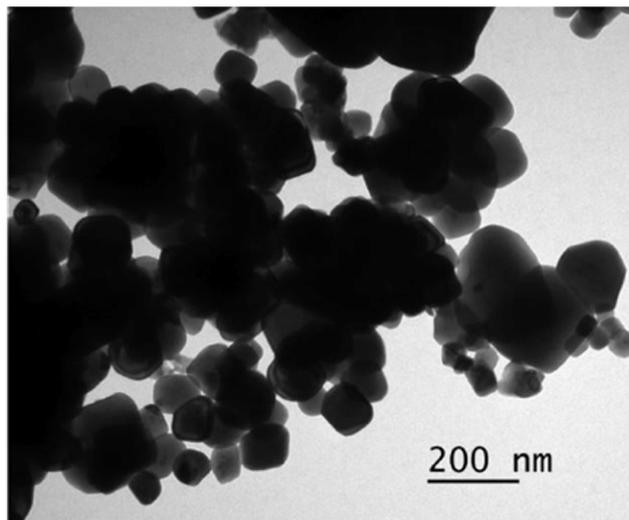


Рис. 8. Снимок ПЭМ кристаллов BaTiO_3 , синтезированных в сверхкритическом водном флюиде при температуре 400°C и давлении 26 МПа с использованием реактора периодического действия [73]

Fig. 8. TEM image of BaTiO_3 crystals synthesized in supercritical water at 400°C and 26 MPa in a batch reactor [73]

от 380 до 420°C и давлении от 25 до 40 МПа [74, 75]. Реактор для проточного синтеза был оснащен двумя смесителями, к одному из которых подводились растворы реагентов и вспомогательных веществ (например, щелочи). В другом смесителе раствор реагентов соединялся с предварительно нагретой выше критической точки водой. Приготовленная таким образом смесь поступала в реактор с контролируемой скоростью и затем охлаждалась в его конечной части. Процесс занимал от нескольких миллисекунд до 4 с. Для кристаллизации BaTiO_3 поддерживалось значение pH 11–12 путем добавления в реакционную систему раствора КОН или взятия избыточного количества Ba(OH)_2 . Извлеченная из реактора суспензия фильтровалась, последовательно промывалась раствором уксусной кислоты и дистиллированной водой, высушивалась на воздухе. Удалось получить чистый кристаллический BaTiO_3 . Данные о размере кристаллов свидетельствуют о его зависимости от продолжительности процесса: в течение от 4 до 8 мс были получены нанокристаллы (от 5 до 13 нм) [74], при длительности в несколько секунд размер их увеличивался до 100 нм [75] (рис. 9). Рост кристаллов также наблюдался при увеличении температуры процесса и основности среды. Отмечается, что в связи с пониженным поверхностным натяжением воды в сверхкритическом состоянии по сравнению с жидким уменьшалась степень агрегированности частиц в порошках BaTiO_3 .

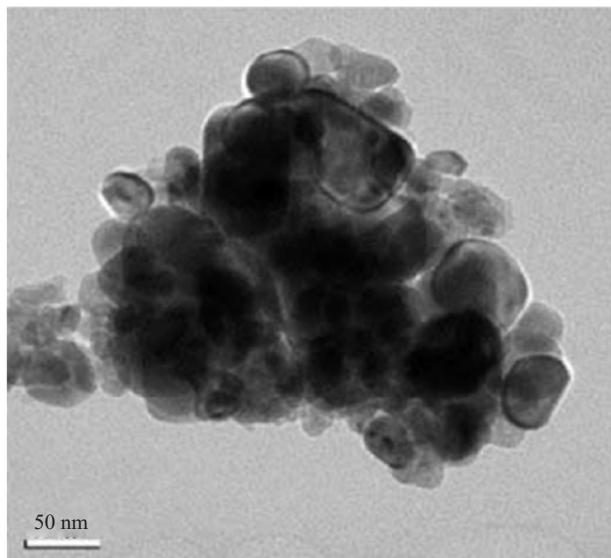


Рис. 9. Снимок ПЭМ кристаллов BaTiO₃, синтезированных в сверхкритическом водном флюиде при 400°C с использованием проточного реактора [75]

Fig. 9. TEM image of BaTiO₃ crystals synthesized in supercritical water at 400°C in a flow reactor [75]

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНАТА БАРИЯ РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ

Влияние морфологии на свойства кристаллов BaTiO₃

Как было отмечено ранее, для изготовления функциональной керамики наиболее важен синтез изометричных субмикронных и наноразмерных кристаллов BaTiO₃. Вместе с тем, известно, что сегнетоэлектрические свойства BaTiO₃ зависят не только от температуры, но и от размера его частиц [76]. При температурах ниже точки Кюри термодинамически стабильную тетрагональную фазу заменяет метастабильная псевдокубическая фаза в кристаллах, размер которых меньше критического. Псевдокубическая фаза является параэлектрической, то есть не обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Одним из объяснений такого явления выступает недостаток внешнего электрического поля, способного нейтрализовать собственное поле поляризованных частиц с высокой удельной поверхностью. Определенную роль играет избыток поверхностной энергии у наноразмерных частиц. В мелких частицах заметно возрастает влияние структурных дефектов, обладающих зарядом, который нарушает спонтанную поляризацию. Кроме того, спонтанная поляризация представляет собой объемный процесс, основанный на дальних взаимодействиях, и ее возникновение затрудняется при очень малом объеме кристалла [77, 78]. Данные о критическом размере

кристаллов BaTiO₃ различаются у разных авторов, в среднем указывая на величину в несколько десятков нанометров [77, 79–80].

Проявление сегнетоэлектрических свойств зависит от размеров частиц, а также от их геометрии [81]. По сравнению с округлыми субмикронными и наночастицами, которые можно назвать 0-мерными, 1- и 2-мерные частицы BaTiO₃ обладают особыми свойствами. Интерес к 1-мерным частицам (иглам, брускам, волокнам и др.) вызван их способностью сохранять спонтанную поляризацию при уменьшении толщины до нескольких нанометров [82], что обосновывается минимальным влиянием деполяризующего поля на частицы цилиндрической формы [83]. Кроме того, для таких частиц теоретически предсказано возникновение нового типа упорядочения диполей [84]. Порошки, состоящие из 2-мерных кристаллов (пластины), показывают преимущество перед изометричными при изготовлении керамических материалов: облегчают контроль толщины образца материала, увеличивают твердость поверхности, позволяют повысить пьезоэлектрический модуль за счет высокой степени ориентирования зерен [84, 85].

Сложность получения анизотропных частиц BaTiO₃ вызвана изотропностью перовскитной структуры [86]. Синтез осуществляется, главным образом, гидротермальным методом или в солевом расплаве [81, 86]. Часто кристаллы заданной формы получают с применением темплатов, которые могут выступать в качестве реагентов или представлять собой пористые мембраны, удаляемые впоследствии путем травления или прокаливания [81].

Управление морфологией BaTiO₃ в гидротермальных условиях

Одной из возможностей контроля формы кристаллов при гидротермальном синтезе является поддержание определенной основности среды. Послойное формирование структуры BaTiO₃ в водной среде сопровождается конкуренцией между образованием связей Ti–O–Ba и Ti–OH [84]. При высоком значении pH образование связи Ti с гидроксильной группой более вероятно и ведет к ингибированию роста кристалла. Грани, соответствующие разным кристаллографическим плоскостям, содержат разное удельное количество атомов Ti, поэтому замедление их роста не будет равномерным. Наиболее подвержена влиянию OH-групп грань с индексами (111). Пользуясь этим, авторы [84] получили кристаллы BaTiO₃ пластинчатой формы (средней толщиной 5.8 нм, средним диаметром 27.1 нм) из Ва(OH)₂ и изопропилата титана при 225°C в течение 5 ч, поддерживая pH раствора около 13.

Сдерживания роста определенных граней BaTiO₃ можно достигнуть путем введения в реакционную среду добавок. Так, сообщается о синтезе

с применением полиакриловой кислоты, избирательно адсорбирующей на высокоэнергетичной грани (111) и затрудняющей рост кристалла в этом направлении [83]. В результате также были получены пластинчатые кристаллы.

Добавки могут способствовать образованию протяженных структур. Введение в реакционную среду аммиака приводит к росту кристаллов BaTiO_3 в форме волокон [81], однако механизм этого воздействия пока не установлен.

Более сложным, но и более эффективным способом контроля морфологии продукта является использование титансодержащего реагента-темплата. Такими темплатами служат обычно полтитанаты щелочных металлов со слоистой структурой, активные в реакциях ионного обмена ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ и др.). Проведение синтеза с ними требует подготовки: получить полтитанаты можно гидротермально, обрабатывая TiO_2 в среде NaOH или KOH (K_2CO_3) [82]. Образование BaTiO_3 происходит в результате обмена ионов Na^+ или K^+ на Ba^{2+} и последующей перестройки структуры со сдвигом слоев октаэдров TiO_6 друг относительно друга.

В условиях протекания механизма растворения-осаждения с образованием зародышей новой фазы в жидкой среде, ход процесса приводит к образованию изометричных кристаллов BaTiO_3 независимо от морфологии реагентов. Однако, если целью является получение продукта с сохранением морфологии реагента, необходимо, чтобы реакция осуществлялась по альтернативному механизму, исключающему растворение [87–90]. Наилучшего сохранения формы частиц исходных слоистых полтитанатов удастся достигнуть при относительно небольшой продолжительности реакции, низкой температуре, низкой концентрации $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и использовании добавки спирта [88, 90]. Понижение температуры до 100°C уменьшает растворимость полтитанатов. Полтитанаты хорошо растворимы в сильнощелочной среде, поэтому уменьшение концентрации $\text{Ba}(\text{OH})_2$ также ведет к желаемому результату. Введение этилового спирта снижает растворимость $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и обеспечивает насыщение раствора ионами Ba^{2+} при меньшем количестве этого реагента. С учетом этих сведений в результате синтеза при температурах от 100 до 150°C продолжительностью 24 ч были получены пластинчатые кристаллы и волокна BaTiO_3 (рис. 10 и 11).

Изменяя концентрацию $\text{Ba}(\text{OH})_2$, можно направить процесс по пути, сочетающему оба механизма гидротермальной реакции. В зависимости от вклада того или иного механизма будет изменяться форма частиц продукта. В работе [91] на основе протяженных частиц $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ были синтезированы разнообразные формы кристаллов BaTiO_3 в гидротермальных условиях (рис. 12).

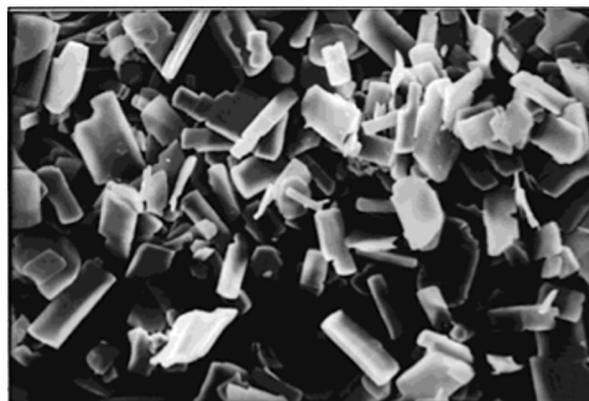


Рис. 10. Снимок СЭМ кристаллов BaTiO_3 , полученных гидротермально с использованием пластинчатых частиц $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$ в качестве темплата [87]

Fig. 10. SEM image of BaTiO_3 crystals obtained hydrothermally using plate-like $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$ particles as a template [87]

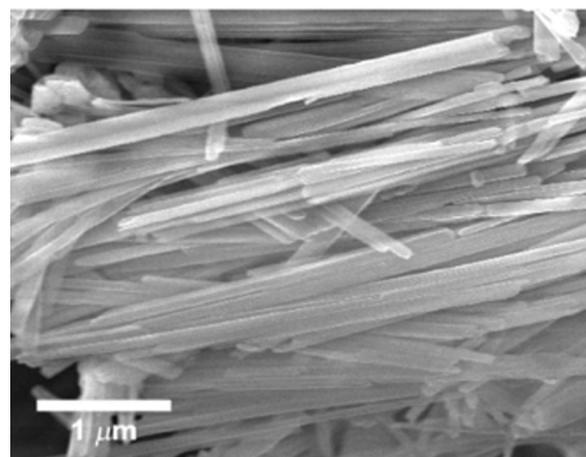


Рис. 11. Снимок СЭМ кристаллов BaTiO_3 , полученных гидротермально с использованием частиц $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ в форме брусков в качестве темплата [88]

Fig. 11. SEM image of BaTiO_3 crystals obtained hydrothermally using bar $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ particles as a template [88]

Управление морфологией BaTiO_3 при синтезе в солевом расплаве

Благодаря особенностям реакционной среды синтез в расплаве позволяет избежать многих недостатков рассмотренных ранее методов, однако обладает и собственными. Расплав чаще всего представляет собой эвтектическую смесь галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, но используются и соли с другими анионами, а также гидроксиды [92, 93]. Температура синтеза составляет от 300 до 1000°C в зависимости от природы расплава и реагентов. В перспективе рассматривается понижение температуры за счет использования в качестве среды ионных жидкостей.

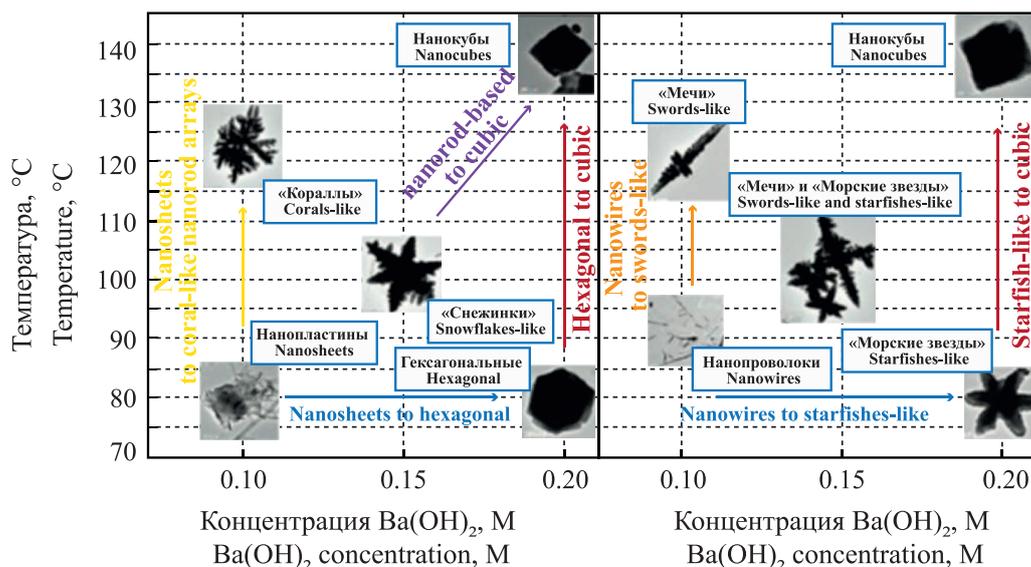


Рис. 12. Влияние концентрации $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и температуры гидротермального процесса на морфологию BaTiO_3 , синтезированного с использованием в качестве темплата частиц $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ в форме: (а) нанотрубок; (б) нанобрусков [91]

Fig. 12. Effect of the $\text{Ba}(\text{OH})_2$ concentration and the hydrothermal process temperature on the morphology of BaTiO_3 synthesized using $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ particles as a template in the form of (a) nanotubes and (b) nanobars [91]

Процесс состоит из совместного помолла рассчитанного количества реагентов и солей, служащих средой, и выдерживания этой смеси при температуре, превышающей температуру плавления солей. Для получения BaTiO_3 применяют TiO_2 и различные соединения бария (BaO , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaCO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) в качестве реагентов [86, 93–96]. Жидкая среда облегчает транспорт ионов по сравнению с традиционной твердофазной реакцией, а также замедляет рост и агрегирование кристаллов BaTiO_3 [95]. По завершении выдержки на высокой температуре систему охлаждают и удаляют соли путем промывания водой. При синтезе BaTiO_3 очень важен контроль мольного соотношения реагентов, поскольку возможно образование полтитанатов [94]. Отмечается также, что использование аморфного TiO_2 как исходного вещества позволяет повысить чистоту продукта. Полное удаление ионов солей из полученного продукта невозможно, и BaTiO_3 неизбежно имеет примеси других катионов [94].

Принципы получения кристаллов с заданной морфологией заключается в сдерживании роста определенных граней кристаллов путем выбора состава солевой смеси. Высокое мольное отношение солей и реагентов затормаживает рост высокоэнергетичных граней. Установлено, что в среде KCl-NaCl ингибируется рост в направлении плоскостей (101) и (001), в результате получают кристаллы кубической формы. В среде $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ замедляется рост грани (111), и продукт состоит из кристаллов в форме пластин [93]. Используются в солевом

расплаве и реагенты-темплата, которыми могут служить слоистые полтитанаты и TiO_2 с необходимой морфологией [86, 96]. Рекомендуются в качестве источника ионов Ba^{2+} легко растворимые соединения, такие как оксид или гидроксид, но не соли [86]. Важно, чтобы скорость растворения Ba -содержащего реагента была выше, чем скорость Ti -содержащего, и реакция происходила по твердофазному механизму путем насыщения TiO_2 ионами Ba^{2+} . В противном случае морфология темплата может быть утрачена. Пример кристаллов BaTiO_3 , синтезированных из BaO и TiO_2 в среде NaCl-KCl , приведен на рис. 13.

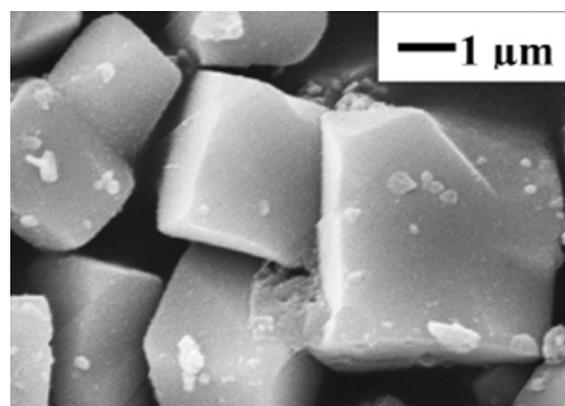


Рис. 13. Снимок СЭМ частиц BaTiO_3 , синтезированных в расплаве NaCl-KCl при 1080°C за 1 ч [93]

Fig. 13. SEM image of BaTiO_3 particles synthesized in a NaCl-KCl melt at 1080°C for 1 h [93]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Задачей настоящего обзора являлся анализ литературных данных о методах получения микро- и нанокристаллов BaTiO_3 высокой чистоты и гомогенности с целью нахождения метода, подходящего для синтеза порошковых материалов. Образование различных полититанатов во многих случаях осложняет и получение чистого BaTiO_3 .

Экспериментальные данные о методах комплексобразования и золь-гель методе, разработанных с целью достижения высокой степени смешения реагентов и получения продукта заданного состава, далеко не всегда свидетельствуют о реализации этой идеи. Они не позволяют избавиться от побочных продуктов, таких как карбонаты и нестехиометрические соединения. Это наглядно подтверждается исследованиями синтезированных порошков методами ИК-спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа: в продукте, как правило, обнаруживаются следы карбонатов. Вспомогательные реагенты часто не удаляются полностью с поверхности и из объема синтезированного оксида. Несмотря на трудоемкую и дорогостоящую подготовку прекурсоров, температура их прокаливания бывает сопоставима с температурой обычного твердофазного синтеза.

Традиционный метод твердофазного синтеза имеет некоторые хорошо известные недостатки: он уступает методам «мокрой химии» в однородности исходной смеси реагентов и требует высоких температур для проведения реакции. Благодаря продолжительному развитию и совершенствованию этого метода удалось найти приемы, позволяющие изготавливать этим методом чистые мелкокристаллические оксиды (помол реагентов и продукта, неоднократный обжиг). Процесс синтеза сложных оксидов обычно занимает продолжительное время, но технически достаточно прост и не требует высоких затрат на реагенты и оборудование.

Гидротермальный метод использует мягкие условия и так же недорогие исходные вещества. Планирование процесса нуждается во внимательном контроле растворимости реагентов. Этот способ подходит для изготовления BaTiO_3 без примесей полититанатов даже при несоблюдении мольного соотношения реагентов 1 : 1. Общим недостатком этого метода является присутствие адсорбированной воды на поверхности кристаллов оксидов и ОН-группы в роли структурных дефектов. Кроме того, для частиц титаната бария в гидротермальных условиях

свойственно вымывание ионов бария с поверхности. Возникающая при этом локальная нестехиометрия может проявляться при дальнейшем спекании керамики в виде нежелательного роста аномальных зерен и снижения диэлектрических характеристик. Продукт гидротермального синтеза часто прокаливают перед дальнейшим использованием в качестве керамического сырья. Гидротермальный метод предоставляет широкие возможности в управлении формой кристаллов сложных оксидов.

Перспективным является метод получения BaTiO_3 в среде сверхкритического водного флюида. К настоящему времени число работ, посвященных синтезу в этих условиях, ограничено и не позволяет составить объективную картину о достоинствах и недостатках метода.

Благодарности

Статья написана в рамках выполнения индикаторов по проектам, финансируемым из государственного бюджета или других внешних источников: Национальный проект «Наука и университеты» для достижения результата «Создание новых лабораторий, в том числе под руководством молодых перспективных исследователей (нарастающий итог)», FSFZ-2022-0003.

Acknowledgments

The study was conducted as part of the implementation of indicators for projects funded from the state budget or other external sources: The National Project “Science and Universities” to achieve the result “Creation of new laboratories, including under the guidance of young promising researchers (growing result),” FSFZ-2022-0003.

Вклад авторов

А.А. Холодкова, А.В. Резниченко, А.А. Васин – написание текста статьи, анализ и формулирование результатов.

А.А. Холодкова, А.В. Резниченко, А.А. Васин, А.В. Смирнов – концептуализация.

А.В. Смирнов – научное редактирование, общее руководство.

Authors' contributions

A.A. Kholodkova, A.V. Reznichenko, A.A. Vasin – writing the text of the article, analysis and formulation of results.

A.A. Kholodkova, A.V. Reznichenko, A.A. Vasin, A.V. Smirnov – conceptualization.

A.V. Smirnov – scientific editing, general management.

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

The authors declare no obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Pithan C., Hennings D., Waser R. Progress in the Synthesis of Nanocrystalline BaTiO₃ Powders for MLCC: Progress in Synthesis of Nanocrystalline BaTiO₃ Powders. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2006;2(1):1–14. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2005.02008.x>
2. Brzozowski E., Castro M.S. Synthesis of barium titanate improved by modifications in the kinetics of the solid state reaction. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000;20(14–15):2347–2351. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00148-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00148-5)
3. Chaisan W., Yimnirun R., Ananta S., Cann D.P. Dielectric properties of solid solutions in the lead zirconate titanate-barium titanate system prepared by a modified mixed-oxide method. *Mater. Lett.* 2005;59(28):3732–3737. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.06.045>
4. Kambale K.R.R., Kulkarni A.R.R., Venkataramani N. Grain growth kinetics of barium titanate synthesized using conventional solid state reaction route. *Ceram. Int.* 2014;40(1A):667–673. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.053>
5. Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V., Utebekov T.A., Yuriev S.A. Features high-temperature synthesis of barium zirconium titanate powder by using zirconium dioxide nanopowders. *J. Alloys Compd.* 2015;652:364–370. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.124>
6. Roy A.C., Mohanta D. Structural and ferroelectric properties of solid-state derived carbonate-free barium titanate (BaTiO₃) nanoscale particles. *Ser. Mater.* 2009;61(9):891–894. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.07.022>
7. Buscaglia M.T., Bassoli M., Buscaglia V., Alessio R. Solid-State Synthesis of Ultrafine BaTiO₃ Powders from Nanocrystalline BaCO₃ and TiO₂. *J. Am. Ceram. Soc.* 2005;88(9):2374–2379. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00451.x>
8. Kainth S., Choudhary R., Upadhyay S., Bajaj P., Sharma P., Brar L.K., *et al.* Non-isothermal solid-state synthesis kinetics of the tetragonal barium titanate. *J. Solid State Chem.* 2022;312:123275. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123275>
9. Qian H., Zhu G., Xu H., Zhang X., Zhao Y., Yan D., *et al.* Preparation of tetragonal barium titanate nanopowders by microwave solid-state synthesis. *Appl. Phys. A.* 2020;126(4):294. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03472-y>
10. Sundararajan T., Prabu S.B., Vidyavathy S.M. Combined effects of milling and calcination methods on the characteristics of nanocrystalline barium titanate. *Mater. Res. Bull.* 2012;47(6):1448–5144. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.02.044>
11. Clabel H J.L., Awan I.T., Pinto A.H., Nogueira I.C., Bezzon V.D.N., Leite E.R., *et al.* Insights on the mechanism of solid state reaction between TiO₂ and BaCO₃ to produce BaTiO₃ powders: The role of calcination, milling, and mixing solvent. *Ceram. Int.* 2020;46(3):2987–3001. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.296>
12. Nath A.K., Jiten C., Singh K.C., Laishram R., Thakur O.P., Bhattacharya D.K. Effect of Ball Milling Time on the Electrical and Piezoelectric Properties of Barium Titanate Ceramics. *Integr. Ferroelectr.* 2010;116(1):51–58. <https://doi.org/10.1080/10584587.2010.488572>
13. Rotaru R., Peptu C., Samoila P., Harabagiu V. Preparation of ferroelectric barium titanate through an energy effective solid state ultrasound assisted method. *J. Am. Ceram. Soc.* 2017;100(10):4511–4518. <https://doi.org/10.1111/jace.15003>
14. Lee H.W., Kim N.W., Nam W.H., Lim Y.S. Sonochemical activation in aqueous medium for solid-state synthesis of BaTiO₃ powders. *Ultrason. Sonochem.* 2022;82:105874. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105874>
15. Akbas H.Z., Aydin Z., Yilmaz O., Turgut S. Effects of ultrasonication and conventional mechanical homogenization processes on the structures and dielectric properties of BaTiO₃ ceramics. *Ultrason. Sonochem.* 2017;34:873–880. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.07.027>
16. Jin S.H., Lee H.W., Kim N.W., Lee B.W., Lee G.G., Hong Y.W., *et al.* Sonochemically activated solid-state synthesis of BaTiO₃ powders. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021;41(9):4826–4834. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.043>
17. Stojanovic B.D., Simoes A.Z., Paiva-Santos C.O., Jovalekic C., Mitic V.V., Varela J.A. Mechanochemical synthesis of barium titanate. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005;25(12):1985–1989. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.003>
18. Stojanovic B.D. Mechanochemical synthesis of ceramic powders with perovskite structure. *J. Mater. Process. Technol.* 2003;143–144(1):78–81. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00323-6](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00323-6)
19. Ohara S., Kondo A., Shimoda H., Sato K., Abe H., Naito M. Rapid mechanochemical synthesis of fine barium titanate nanoparticles. *Mater. Lett.* 2008;62(17–18):2957–2959. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.01.083>
20. Kozma G., Lipták K., Deák C., Rónavári A., Kukovecz Á., Kónya Z. Conversion Study on the Formation of Mechanochemically Synthesized BaTiO₃. *Chemistry.* 2022;5(2):592–602. <https://doi.org/10.3390/chemistry4020042>
21. Kudłacik-Kramarczyk S., Drabczyk A., Głab M., Dulian P., Bogucki R., Miernik K., *et al.* Mechanochemical Synthesis of BaTiO₃ Powders and Evaluation of Their Acrylic Dispersions. *Materials.* 2020;13(15):3275. <https://doi.org/10.3390/ma13153275>
22. Kong L.B., Zhang T.S., Ma J., Boey F. Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique. *Prog. Mater. Sci.* 2008;53(2):207–322. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2007.05.001>
23. Apaydin F., Parlak T.T., Yildiz K. Low temperature formation of barium titanate in solid state reaction by mechanical activation of BaCO₃ and TiO₂. *Materials Research Express.* 2020;6(12):126330. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6c0d>
24. More S.P., Khedkar M.V., Jadhav S.A., Somvanshi S.B., Humbe A.V., Jadhav K.M. Wet chemical synthesis and investigations of structural and dielectric properties of BaTiO₃ nanoparticles. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020;1644(1):012007. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1644/1/012007>
25. Hennings D., Mayr W. Thermal Decomposition of (BaTi) Citrates into Barium Titanate. *J. Solid State Chem.* 1978;26(4):329–338. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(78\)90167-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(78)90167-6)
26. Kao C.F., Yang W.D. Preparation of barium strontium titanate powder from citrate precursor. *Appl. Organomet. Chem.* 1999;13(5):383–397. [http://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0739\(199905\)13:5<383::AID-AOC836>3.0.CO;2-P](http://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0739(199905)13:5<383::AID-AOC836>3.0.CO;2-P)
27. Wang H. Inhibition of the formation of barium carbonate by fast heating in the synthesis of BaTiO₃ powders via an EDTA gel method. *Mater. Chem. Phys.* 2002;74:1–4. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00410-2](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00410-2)
28. Sen S., Choudhary R.N.P., Pramanik P. Synthesis and characterization of nanostructured ferroelectric compounds. *Mater. Lett.* 2004;58(27–28):3486–3490. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.06.063>
29. Aktaş P. Synthesis and Characterization of Barium Titanate Nanopowders by Pechini Process. *Celal Bayar University Journal of Science (CBUJOS).* 2020;16(3):293–300. <https://doi.org/10.18466/cbayarfbe.734061>
30. Turky A.O., Rashad M.M., Bechelany M. Tailoring optical and dielectric properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ powders synthesized using citrate precursor route. *Mater. Des.* 2016;90:54–59. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.113>

31. Hsieh T.-H., Yen S.-C., Ray D.-T. A study on the synthesis of (Ba,Ca)(Ti,Zr)O₃ nano powders using Pechini polymeric precursor method. *Ceram. Int.* 2012;38(1):755–759. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.08.001>
32. Durán P., Capel F., Tartaj J., Moure C. BaTiO₃ formation by thermal decomposition of a (BaTi)-citrate polyester resin in air. *J. Mater. Res.* 2001;16(1):197–209. <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0032>
33. Ries A., Simões A.Z., Cilense M., Zaghete M.A., Varela J.A. Barium strontium titanate powder obtained by polymeric precursor method. *Mater. Charact.* 2003;50(2–3):217–221. [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(03\)00095-0](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(03)00095-0)
34. Prado L.R., de Resende N.S., Silva R.S., Egues S.M.S., Salazar-Banda G.R. Influence of the synthesis method on the preparation of barium titanate nanoparticles. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* 2015;103:12–20. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.09.011>
35. Duran P., Gutierrez D., Tartaj J., Moure C. Densification behaviour, microstructure development and dielectric properties of pure BaTiO₃ prepared by thermal decomposition of (Ba, Ti)-citrate polyester resins. *Ceram. Int.* 2002;28(3):283–292. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(01\)00092-X](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(01)00092-X)
36. Luan W., Gao L. Influence of pH value on properties of nanocrystalline BaTiO₃ powder. *Ceram. Int.* 2001;27(6):645–648. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(01\)00012-8](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(01)00012-8)
37. Lazarević Z.Ž., Vijatović M., Dohčević-Mitrović Z., Romčević N.Ž., Romčević M.J., Paunović N., et al. The characterization of the barium titanate ceramic powders prepared by the Pechini type reaction route and mechanically assisted synthesis. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010;30(2):623–628. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.08.011>
38. Ashiri R., Nemati A., Sasani Ghamsari M. Crack-free nanostructured BaTiO₃ thin films prepared by sol–gel dip-coating technique. *Ceram. Int.* 2014;40(6):8613–8619. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.078>
39. Hayashi T., Ohji N., Hiraoka K., Fukunaga T., Maiwa H. Preparation and Properties of Ferroelectric BaTiO₃ Thin Films by Sol–Gel Process. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993;32(9S):4092–4094. <https://doi.org/10.1143/JJAP.32.4092>
40. Demydov D., Klabunde K.J. Characterization of mixed metal oxides (SrTiO₃ and BaTiO₃) synthesized by a modified aerogel procedure. *J. Non-Cryst. Solids.* 2004;350:165–172. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2004.06.022>
41. Suslov A., Kobylinska S., Durilin D., Ovchar O., Trachevskii V., Jancar B., et al. Modified Pechini Processing of Barium and Lanthanum–Lithium Titanate Nanoparticles and Thin Films. *Nanoscale Res. Lett.* 2017;12(1):350. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2123-8>
42. Teh Y.C., Saif A.A., Poopalan P. Sol–Gel Synthesis and Characterization of Ba_{1-x}Gd_xTiO_{3+δ} Thin Films on SiO₂/Si Substrates Using Spin-Coating Technique. *Mater. Sci.* 2017;23(1):51–56. <https://doi.org/10.5755/j01.ms.23.1.13954>
43. Devi L.R., Sharma H.B. Structural and optical parameters of sol–gel derived Barium Strontium Titanate (BST) thin film. *Mater. Today Proc.* 2022;65(5):2801–2806. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.219>
44. Pfaff G. Sol–gel synthesis of barium titanate powders of various compositions. *J. Mater. Chem.* 1992;2(6):591–594. <https://doi.org/10.1039/JM9920200591>
45. Phule P.P., Risbud S.H. Sol–gel synthesis and characterization of BaTi₄O₉ and BaTiO₃ powders. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings (MRS Online Proceedings Library)*. 1988;121:275–280. <https://doi.org/10.1557/PROC-121-275>
46. Cernea M. Sol–gel synthesis and characterization of BaTiO₃ powder. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2005;7(6):3015–3022.
47. Omar A.F.C., Hatta F.F., Kudin T.I.T., Mohamed M.A., Hassan O.H. Calcination Effect on Structural Transformation of Barium Titanate Ferroelectric Ceramic by Sol Gel Method. *Int. J. Eng. Adv. Technol.* 2019;9(1):5893–5896. <https://doi.org/10.35940/ijeat.A3023.109119>
48. Lemoine C., Gilbert B., Michaux B., Pirard J.P., Lecloux A. Synthesis of barium titanate by the sol–gel process. *J. Non-Cryst. Solids.* 1994;175(1):1–13. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90309-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90309-3)
49. Ianculescu A.C., Vasilescu C.A., Crisan M., Raileanu M., Vasile B.S., Calugaru M., et al. Formation mechanism and characteristics of lanthanum-doped BaTiO₃ powders and ceramics prepared by the sol–gel process. *Mater. Charact.* 2015;106:195–207. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.05.022>
50. Phule P.P., Risbud S.H. Low-temperature synthesis and processing of electronic materials in the BaO–TiO₂ system. *J. Mater. Sci.* 1990;25:1169–1183. <https://doi.org/10.1007/BF00585422>
51. Nanni P., Viviani M., Buscaglia V. Synthesis of Dielectric Ceramic Materials. In: Nalwa H.S. (Ed.). *Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Applications*. Academic Press; 1999. p. 429–55. <https://doi.org/10.1016/B978-012513905-2/50011-X>
52. Zheng C., Cui B., You Q., Chang Z. Characterization of BaTiO₃ Powders and Ceramics Prepared Using the Sol–gel Process, with Triton X-100 Used as a Surfactant. In: *The 7th National Conference on Functional Materials and Applications*. 2010. P. 341–346.
53. Bakken K., Pedersen V.H., Blichfeld A.B., Nylund I.-E., Tominaka S., Ohara K., Grande T., Einarsrud M.-A. Structures and Role of the Intermediate Phases on the Crystallization of BaTiO₃ from an Aqueous Synthesis Route. *ACS Omega.* 2021;6(14):9567–9576. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00089>
54. Singh M., Yadav B.C., Ranjan A., Kaur M., Gupta S.K. Synthesis and characterization of perovskite barium titanate thin film and its application as LPG sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2017;241:1170–1178. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.10.018>
55. Nagdeote S.B. Sol–gel Synthesis, Structural and Dielectric Characteristics of Nanocrystalline Barium Titanate Solid. *Macromol. Symp.* 2021;400(1):2100060. <https://doi.org/10.1002/masy.202100060>
56. Boulos M., Guillemet-Fritsch S., Mathieu F., Durand B., Lebey T., Bley V. Hydrothermal synthesis of nanosized BaTiO₃ powders and dielectric properties of corresponding ceramics. *Solid State Ion.* 2005;176(13–14):1301–1309. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.02.024>
57. Cai W., Rao T., Wang A., Hu J., Wang J., Zhong J., et al. A simple and controllable hydrothermal route for the synthesis of monodispersed cube-like barium titanate nanocrystals. *Ceram. Int.* 2015;41(3):4514–4522. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.146>
58. Lee W.W., Chung W.H., Huang W.S., Lin W.C., Lin W.Y., Jiang Y.R., et al. Photocatalytic activity and mechanism of nano-cubic barium titanate prepared by a hydrothermal method. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2013;44(4):660–669. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.01.005>
59. Kumazawa H., Kagimoto T., Kawabata A. Preparation of barium titanate ultrafine particles from amorphous titania by a hydrothermal method and specific dielectric constants of sintered discs of the prepared particles. *J. Mater. Sci.* 1996;31(10):2599–2602. <https://doi.org/10.1007/BF00687288>

60. Ávila H.A., Ramajo L.A., Reboredo M.M., Castro M.S., Parra R. Hydrothermal synthesis of BaTiO₃ from different Ti-precursors and microstructural and electrical properties of sintered samples with submicrometric grain size. *Ceram. Int.* 2011;37(7):2383–2390. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.03.032>
61. Zhu X., Zhang Z., Zhu J., Zhou S., Liu Z. Morphology and atomic-scale surface structure of barium titanate nanocrystals formed at hydrothermal conditions. *J. Cryst. Growth.* 2009;311(8):2437–2442. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.02.016>
62. Zhu K., Qiu J., Kajiyoshi K., Takai M., Yanagisawa K. Effect of washing of barium titanate powders synthesized by hydrothermal method on their sinterability and piezoelectric properties. *Ceram. Int.* 2009;35(5):1947–1951. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.10.018>
63. Hertl W. Kinetics of Barium Titanate Synthesis. *J. Am. Ceram. Soc.* 1988;71(10):879–883. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb07540.x>
64. MacLaren I., Ponton C.B. A TEM and HREM study of particle formation during barium titanate synthesis in aqueous solution. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000;20(9):1267–1275. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00287-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00287-3)
65. Eckert J.O., Hung-Houston C.C., Gersten B.L., Lencka M.M., Riman R.E. Kinetics and Mechanisms of Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* 1996;79(11):2929–2939. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08728.x>
66. Pinceloup P., Courtois C., Vincens J., Leriche A., Thierry B. Evidence of a dissolution-precipitation mechanism in hydrothermal synthesis of barium titanate powders. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999;19(6–7):973–977. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00356-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00356-2)
67. Walton R.I., Millange F., Smith R.I., Hansen T.C., O'Hare D. Real Time Observation of the Hydrothermal Crystallization of Barium Titanate Using *in Situ* Neutron Powder Diffraction. *J. Am. Chem. Soc.* 2001;123(50):12547–12555. <https://doi.org/10.1021/ja011805p>
68. Lencka M.M., Riman R.E. Hydrothermal synthesis of perovskite materials: Thermodynamic modeling and experimental verification. *Ferroelectrics.* 1994;151(1):159–164. <https://doi.org/10.1080/00150199408244737>
69. Lencka M.M., Riman R.E. Thermodynamic Modeling of Hydrothermal Synthesis of Ceramic Powders. *Chem. Mater.* 1993;5(1):61–70. <https://doi.org/10.1021/cm00025a014>
70. Akbulut Özen S., Özen M., Şahin M., Mertens M. Study of the hydrothermal crystallization process of barium titanate by means of X-ray mass attenuation coefficient measurements at an energy of 59.54 keV. *Mater. Charact.* 2017;129:329–335. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.05.006>
71. Neubrand A., Lindner R., Hoffmann P. Room-Temperature Solubility Behavior of Barium Titanate in Aqueous Media. *J. Am. Ceram. Soc.* 2004;83(4):860–864. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01286.x>
72. Kholodkova A.A., Danchevskaya M.N., Ivakin Y.D., Muravieva G.P. Synthesis of fine-crystalline tetragonal barium titanate in low-density water fluid. *J. Supercrit. Fluids.* 2015;105:201–208. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.05.004>
73. Kholodkova A.A., Danchevskaya M.N., Ivakin Y.D., Muravieva G.P., Tyablikov A.S. Crystalline barium titanate synthesized in sub- and supercritical water. *J. Supercrit. Fluids.* 2016;117:194–202. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.06.018>
74. Hayashi H., Noguchi T., Islam N.M., Hakuta Y., Imai Y., Ueno N. Hydrothermal synthesis of BaTiO₃ nanoparticles using a supercritical continuous flow reaction system. *J. Cryst. Growth.* 2010;312(12–13):1968–1972. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.03.034>
75. Hakuta Y., Ura H., Hayashi H., Arai K. Effect of water density on polymorph of BaTiO₃ nanoparticles synthesized under sub and supercritical water conditions. *Mater. Lett.* 2005;59(11):1387–1390. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.11.063>
76. Aoyagi S., Kuroiwa Y., Sawada A., Kawaji H., Atake T. Size effect on crystal structure and chemical bonding nature in BaTiO₃ nanopowder. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2005;81(3):627–630. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0834-z>
77. Frey M.H., Payne D.A. Grain-size effect on structure and phase transformations for barium titanate. *Phys. Rev. B. Condens. Matter.* 1996;54(5):3158–3168. <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.3158>
78. Hennings D., Schnell A., Simon G. Diffuse Ferroelectric Phase Transitions in Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1982;65(11):539–544. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1982.tb10778.x>
79. Lee T., Aksay I.A. Hierarchical Structure–Ferroelectricity Relationships of Barium Titanate Particles. *Cryst. Growth Des.* 2001;1(5):401–419. <https://doi.org/10.1021/cg010012b>
80. Kozawa T., Onda A., Yanagisawa K. Accelerated formation of barium titanate by solid-state reaction in water vapour atmosphere. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009;29(15):3259–3264. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.05.031>
81. Buscaglia V., Buscaglia M.T. Synthesis and Properties of Ferroelectric Nanotubes and Nanowires: A Review. In: Alguero M., Gregg J.M., Mitoseriu L. (Eds.). *Nanoscale Ferroelectrics and Multiferroics: Key Processing and Characterization Issues, and Nanoscale Effects*. First Edit. John Wiley & Sons; 2016. P. 200–231. <https://doi.org/10.1002/9781118935743.ch8>
82. Bao N., Shen L., Gupta A., Tatarenko A., Srinivasan G., Yanagisawa K. Size-controlled one-dimensional monocrystalline BaTiO₃ nanostructures. *Appl. Phys. Lett.* 2009;94(25):253109. <https://doi.org/10.1063/1.3159817>
83. Maxim F., Ferreira P., Vilarinho P. Strategies for the Structure and Morphology Control of BaTiO₃ Nanoparticles. In: *New Applications for Nanomaterials. Series: Micro and Nanoengineering*. 2014. V. 22. P. 83–97.
84. Yosnick T.J., Miller D.V., Kumar R., Nelson J.A., Randall C.A., Adair J.H. Synthesis of nanotubular barium titanate via a hydrothermal route. *J. Mater. Res.* 2005;20(4):837–843. <https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0117>
85. Kong X., Hu D., Ishikawa Y., Tanaka Y., Feng Q. Solvothermal Soft Chemical Synthesis and Characterization of Nanostructured Ba_{1-x}(Bi_{0.5}K_{0.5})_xTiO₃ Platelike Particles with Crystal-Axis Orientation. *Chem. Mater.* 2011;23(17):3978–3986. <https://doi.org/10.1021/cm2015252>
86. Huang K.C., Huang T.C., Hsieh W.F. Morphology-controlled synthesis of barium titanate nanostructures. *Inorg. Chem.* 2009;48(19):9180–9184. <https://doi.org/10.1021/ic900854x>
87. Feng Q., Hirasawa M., Yanagisawa K. Synthesis of crystal-axis-oriented BaTiO₃ and anatase platelike particles by a hydrothermal soft chemical process. *Chem. Mater.* 2001;13(2):290–296. <https://doi.org/10.1021/cm000411e>
88. Kang S.O., Park B.H., Kim Y.I. Growth mechanism of shape-controlled barium titanate nanostructures through soft chemical reaction. *Cryst. Growth Des.* 2008;8(9):3180–3186. <https://doi.org/10.1021/cg700795q>

89. Li Y., Gao X.P., Pan G.L., Yan T.Y., Zhu H.Y. Titanate nanofiber reactivity: Fabrication of MTiO_3 (M = Ca, Sr, and Ba) perovskite oxides. *J. Phys. Chem. C*. 2009;113(11): 4386–4394. <https://doi.org/10.1021/jp810805f>
90. Xue L., Yan Y. Controlling the morphology of nanostructured barium titanate by hydrothermal method. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010;10(2):973–979. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.1884>
91. Bao N., Shen L., Srinivasan G., Yanagisawa K., Gupta A. Shape-controlled monocrystalline ferroelectric barium titanate nanostructures: From nanotubes and nanowires to ordered nanostructures. *J. Phys. Chem. C*. 2008;112(23):8634–8642. <https://doi.org/10.1021/jp802055a>
92. Kanatzidis M.G., Poeppelmeier K.R., Bobev S., Guloy A.M., Hwu S.J., Lachgar A., et al. Report from the third workshop on future directions of solid-state chemistry: The status of solid-state chemistry and its impact in the physical sciences. *Prog. Solid State Chem.* 2008;36(1–2):1–133. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2007.02.002>
93. Özen M., Mertens M., Snijkers F., Hondt H.D., Cool P. Molten-salt synthesis of tetragonal micron-sized barium titanate from a peroxy-hydroxide precursor. *Adv. Powder Technol.* 2017;28(1):146–154. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.09.007>
94. Gorokhovskiy A.V., Escalante-Garcia J.I., Sánchez-Monjarás T., Vargas-Gutierrez G. Synthesis of barium titanate powders and coatings by treatment of TiO_2 with molten mixtures of $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 and KOH . *Mater. Lett.* 2004;58(17–18):2227–3220. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.01.025>
95. Zhang Y., Wang L., Xue D. Molten salt route of well dispersive barium titanate nanoparticles. *Powder Technol.* 2012;217: 629–633. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.11.043>
96. Zhao W., E L., Ya J., Liu Z., Zhou H. Synthesis of High-Aspect-Ratio BaTiO_3 Platelets by Topochemical Conversion and Fabrication of Textured $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -32.5 PbTiO_3 Ceramics. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012;33(7):2305–2308. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.7.2305>

Об авторах

Холодкова Анастасия Андреевна, к.х.н., старший научный сотрудник, Лаборатория керамических материалов и технологий, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78); младший научный сотрудник, кафедра физической химии, Химический факультет, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова» (119234, Россия, Москва, ул. Колмогорова, 1, стр. 3). E-mail: anakholo@gmail.com. Scopus Author ID 56530861400, ResearcherID M-2169-2016, SPIN-код РИНЦ 7256-7784, <https://orcid.org/0000-0002-9627-2355>

Резниченко Александр Владимирович, инженер-исследователь, Лаборатория керамических материалов и технологий, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: 250871rav@gmail.com. Scopus Author ID 56600221500, SPIN-код РИНЦ 2167-7678

Васин Александр Александрович, к.т.н., старший научный сотрудник, Лаборатория керамических материалов и технологий, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: alexandrvasin123@gmail.com. Scopus Author ID 57211840246, ResearcherID K-3214-2015, SPIN-код РИНЦ 3864-9132, <https://orcid.org/0000-0002-9501-2316>

Смирнов Андрей Владимирович, к.т.н., заведующий Лабораторией керамических материалов и технологий, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: smirnov_av@mirea.ru. Scopus Author ID 56970389000, ResearcherID J-2763-2017, SPIN-код РИНЦ 2919-9250, <https://orcid.org/0000-0002-4415-5747>

About the authors

Anastasia A. Kholodkova, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Laboratory of Ceramic Materials and Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia); Junior Researcher, Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University (1–3, Kolmogorova ul., Moscow, 119234, Russia). E-mail: anakholo@gmail.com. Scopus Author ID 56530861400, ResearcherID M-2169-2016, RSCI SPIN-code 7256-7784, <https://orcid.org/0000-0002-9627-2355>

Alexander V. Reznichenko, Research Engineer, Laboratory of Ceramic Materials and Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: 250871rav@gmail.com. Scopus Author ID 56600221500, RSCI SPIN-code 2167-7678

Alexander A. Vasin, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Laboratory of Ceramic Materials and Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: alexandrvasin123@gmail.com. Scopus Author ID 57211840246, ResearcherID K-3214-2015, RSCI SPIN-code 3864-9132, <https://orcid.org/0000-0002-9501-2316>

Andrey V. Smirnov, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Ceramic Materials and Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: smirnov_av@mirea.ru. Scopus Author ID 56970389000, ResearcherID J-2763-2017, RSCI SPIN-code 2919-9250, <https://orcid.org/0000-0002-4415-5747>

Отпечатано в МИРЭА – Российском технологическом университете.

119454, РФ, Москва, пр-т Вернадского, д. 78.

Подписано в печать 29.02.2024.

Формат 60×90/8. Печать цифровая.

Уч.-изд. листов 11.0.

Тираж 100 экз. Заказ № 794.

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 February 29, 2024.

Format 60×90/8. Digital print.

C.p.l. 11.0.

100 copies. Order no. 794.

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**.

