



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(4)

2024

[www.finechem-mirea.ru](http://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, № 4, 2024

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =  
Fine Chemical Technologies.  
Vol. 19, No. 4, 2024

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4>  
[www.finechem-mirea.ru](http://www.finechem-mirea.ru)

**Тонкие химические технологии =  
Fine Chemical Technologies  
2024, том 19, № 4**

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](mailto: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](mailto: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](mailto:durakov@mirea.ru)

**Редакция:**

Зав. редакцией	к.т.н. Г.Д. Середина
Редактор	С.М. Мазина
Научные редакторы	д.х.н., проф. Т.М. Буслаева д.х.н., проф. А.А. Ищенко д.т.н., проф. А.В. Марков д.х.н., проф. В.А. Тверской
Компьютерная верстка	С.В. Трофимов

РФ, 119571, Москва, пр. Вернадского, 86, оф. Р-108.  
Тел.: +7 (499) 600-80-80 (#31288)  
E-mail: [seredina@mirea.ru](mailto: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. 4**

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](mailto: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](mailto: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](mailto:durakov@mirea.ru)

**Editorial staff:**

Managing Editor	Cand. Sci. (Eng.) Galina D. Seredina
Editor	Sofya M. Mazina
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. 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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto:ozerin@ispm.ru).

**Пакканен Тапани** – PhD, профессор, Департамент химии, Университет Восточной Финляндии, Йоенсуу, Финляндия. Scopus Author ID 7102310323, [tapani.pakkanen@uef.fi](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto:tsiv@phyche.ac.ru).

## СОДЕРЖАНИЕ

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

273

*М.Р. Аглиуллин, А.Н. Хазипова, А.Ф. Ахметов, О.А. Баулин*

Гидроизомеризация *n*-гексадекана на Pt-содержащих силикоалюмофосфатных молекулярных ситах SAPO-11 с различным содержанием кремния

279

*Д.А. Рыжкин, В.М. Раева*

Сравнение методов расчета энтальпии парообразования бинарных азеотропных смесей

### ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

293

*А.Д. Кирилин, Л.О. Белова, Н.А. Голуб, М.В. Плетнева, Н.И. Кирилина, Д.Е. Миронов*

Использование азотсодержащих кремнийорганических соединений при создании термо- и огнестойких заливочных композиций для герметизации высоковольтной и высокочастотной аппаратуры

### ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

310

*Н.С. Кирин, П.В. Островерхов, М.Н. Усачев, К.П. Бирин, М.А. Грин*

Комплексы платины(II) на основе производных природных хлоринов с пиридинсодержащими хелатными группами: прототипы лекарств для комбинированной терапии в онкологии

327

*Л.А. Щербакова, А.И. Саитгареева, М.Г. Гордиенко, Р.Р. Сафаров*

Исследование ингаляционных микропорошков, полученных методом распылительной сушки

### ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

337

*А.А. Холодкова, М.В. Корнюшин, А.В. Смирнов, Л.А. Арбанас, А.Н. Хрусталева, В.Е. Базарова, А.В. Шумянцев, С.Ю. Купреенко, Ю.Д. Ивакин*

Холодное спекание  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификаций оксигидроксида алюминия: низкотемпературный способ получения пористой корундовой керамики

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

350

*А.А. Николаев, А.П. Кондратов*

Применение межслойной перфорации и закладки прозрачных элементов в технологии дублированных декоративных полимерных пленок

360

*Д.А. Нилидин, М.А. Ваниев, А.А. Вернигора, А.В. Давиденко, Н.А. Салыкин, Данг Минь Тхуи, С.Г. Губин, И.А. Новаков*

*N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]-4-этоксианилин и продукт его восстановления как стабилизаторы бутадиен-нитрильных резин

### АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

372

*А.В. Никулин, Л.Ю. Мартынов, Р.С. Габаева, М.А. Лазов*

Разработка новой инверсионно-вольтамперометрической методики определения неорганического йода в слоевищах ламинарии (*Laminariae thalli* L.) для контроля качества сырья в условиях заводских лабораторий

### ИСПРАВЛЕНИЯ

384

*Д.С. Полянский, Е.И. Рябова, А.А. Деркаев, Н.С. Старков, И.С. Кашанова, Д.В. Щебляков, А.П. Карнов, И.Б. Есмагамбетов*

Исправления к статье «Разработка технологии культивирования клеточной линии, продуцирующей однодоменное антитело, слитое с Fc-фрагментом IgG1 человека»

## Contents

---

- 273** | **THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
*Marat R. Agliullin, Al'fira N. Khazipova, Arslan F. Akhmetov, Oleg A. Baulin*  
Hydroisomerization of *n*-hexadecane on Pt-containing silicone aluminum phosphate molecular sieves SAPO-11 with different silicon content
- 279** | *Dmitriy A. Ryzhkin, Valentina M. Raeva*  
Comparison of methods for calculating the enthalpy of vaporization of binary azeotropic mixtures
- 293** | **CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES**  
*Alexey D. Kirilin, Liya O. Belova, Nataliya A. Golub, Mariya V. Pletneva, Nadezhda I. Kirilina, Denis E. Mironov*  
Using nitrogen-containing organosilicon compounds in the creation of heat- and fire-resistant filling compositions to seal high-voltage and high-frequency equipment
- 310** | **CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICINAL COMPOUNDS AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES**  
*Nikita S. Kirin, Petr V. Ostroverkhov, Maxim N. Usachev, Kirill P. Birin, Mikhail A. Grin*  
Platinum(II) complexes based on derivatives of natural chlorins with pyridine-containing chelate groups as prototypes of drugs for combination therapy in oncology
- 327** | *Larisa A. Shcherbakova, Alsu I. Saitgareeva, Mariia G. Gordienko, Ruslan R. Safarov*  
Study of inhalation micropowders obtained by spray drying
- 337** | **CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS**  
*Anastasia A. Kholodkova, Maksim V. Korniyushin, Andrey V. Smirnov, Levko A. Arbanas, Arseniy N. Khrustalev, Viktoria E. Bazarova, Aleksey V. Shumyantsev, Stepan Yu. Kupreenko, Yurii D. Ivakin*  
Cold sintering of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -modifications of aluminum oxohydroxides: A low-temperature route to porous corundum ceramics
- 350** | **SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS AND POLYMERIC COMPOSITES**  
*Alexander A. Nikolaev, Alexander P. Kondratov*  
Application of interlayer perforation and installation of transparent elements in the technology of duplicated decorative polymer films
- 360** | *Dmitry A. Nilidin, Marat A. Vaniev, Andrey A. Vernigora, Andrey V. Davidenko, Nikita A. Salykin, Thuy Dang Minh, Sergey G. Gubin, Ivan A. Novakov*  
*N*-[(1*R*S)-Camphan-2-ylidene]-4-ethoxyaniline and its reduction product as stabilizers of nitrile butadiene rubbers
- 372** | **ANALYTICAL METHODS IN CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY**  
*Alexander V. Nikulin, Leonid Yu. Martynov, Ramnat S. Gabaeva, Mikhail A. Lazov*  
Development of a new inversion-voltammetric technique in determining inorganic iodine in *Laminariae thalli* L. for the quality control of raw materials in factory laboratories
- 384** | **ERRATUM**  
*D.S. Polyansky, E.I. Ryabova, A.A. Derkaev, N.S. Starkov, I.S. Kashapova, D.V. Shcheblyakov, A.P. Karpov, I.B. Esmagambetov*  
Erratum to the article "Development of technology for culturing a cell line producing a single-domain antibody fused with the Fc fragment of human IgG1"

УДК 547.464.7

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-273-278>

EDN SPGLZH



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

# Гидроизомеризация *n*-гексадекана на Pt-содержащих силикоалюмофосфатных молекулярных ситах SAPO-11 с различным содержанием кремния

М.Р. Аглиуллин<sup>1,✉</sup>, А.Н. Хазипова<sup>1</sup>, А.Ф. Ахметов<sup>2</sup>, О.А. Баулин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимии и катализа, Уфа, 450075 Россия

<sup>2</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 450064 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: [maratradikovich@mail.ru](mailto:maratradikovich@mail.ru)

## Аннотация

**Цель.** Получить силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-11 с различным содержанием кремния, изучить свойства их пористой структуры и кислотные свойства; приготовить на их основе бифункциональные Pt-содержащие катализаторы (0.5 мас. % Pt) и оценить их каталитические свойства в реакции гидроизомеризации *n*-гексадекана.

**Методы.** Анализ химического состава синтезированных силикоалюмофосфатов SAPO-11 проводили на приборе Shimadzu EDX-7000P методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Фазовый состав образцов SAPO-11 анализировали методом рентгеновской порошковой дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в Cu-K $\alpha$  излучении.

**Результаты.** Синтезированы из реакционных гелей силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-11 с различным содержанием Si и приготовлены на их основе бифункциональные Pt-содержащие катализаторы гидроизомеризации высших *n*-парафинов. С ростом соотношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличивается число кислотных центров, что приводит к возрастанию конверсии *n*-гексадекана. Селективность образования углеводородов *изо*-строения при этом снижается.

**Выводы.** Установлено, что соотношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исходных реакционных гелях оказывает влияние как на концентрацию кислотных центров, так и на свойства пористой структуры силикоалюмофосфатов SAPO-11. Показано, что соотношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оказывает существенное влияние на каталитические свойства SAPO-11 в гидроизомеризации *n*-гексадекана.

## Ключевые слова

молекулярные сита, силикоалюмофосфат SAPO-11, катализаторы гидроизомеризации *n*-гексадекана

Поступила: 15.03.2024

Доработана: 08.04.2024

Принята в печать: 01.07.2024

## Для цитирования

Аглиуллин М.Р., Хазипова А.Н., Ахметов А.Ф., Баулин О.А. Гидроизомеризация *n*-гексадекана на Pt-содержащих силикоалюмофосфатных молекулярных ситах SAPO-11 с различным содержанием кремния. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(4):273–278. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-273-278>

RESEARCH ARTICLE

# Hydroisomerization of *n*-hexadecane on Pt-containing silicone aluminum phosphate molecular sieves SAPO-11 with different silicon content

Marat R. Agliullin<sup>1</sup>, Al'fira N. Khazipova<sup>1</sup>, Arslan F. Akhmetov<sup>2</sup>, Oleg A. Baulin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa, 450075 Russia

<sup>2</sup> Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, 450064 Russia

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

## Abstract

**Objectives.** To obtain silicone aluminum phosphate molecular sieves SAPO-11 with different silicon content, to determine their pore space and acidic properties, to apply 0.5 wt % to their surface Pt, and to evaluate the effectiveness of the use of *n*-hexadecane in the hydroisomerization reaction.

**Methods.** The chemical composition of the SAPO-11 molecular sieves obtained was determined by means of X-ray fluorescence spectroscopy using a Shimadzu EDX-7000P device. The radiographs of non-calcined SAPO-11 were recorded on a Shimadzu XRD-7000 diffractometer in CuK $\alpha$  radiation.

**Results.** Silicone aluminum phosphate molecular sieves SAPO-11 containing 0.5 wt % Pt on the surface were obtained from gels. As the SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio increases, the number of acid centers increases. This then leads to an increase in the conversion of *n*-hexadecane. The selectivity of the formation of hydrocarbons of the structure decreases at the same time.

**Conclusions.** Silicone aluminum phosphate molecular sieves Pt-SAPO-11 were obtained. It was also found that the samples undergo *n*-hexadecane conversion.

## Keywords

molecular sieves, silicone aluminum phosphate SAPO-11, catalysts for hydroisomerization of *n*-hexadecane

Submitted: 15.03.2024

Revised: 08.04.2024

Accepted: 01.07.2024

## For citation

Agliullin M.R., Chazipova A.N., Akhmetov A.F., Baulin O.A. Hydroisomerization of *n*-hexadecane on Pt-containing silicone aluminum phosphate molecular sieves SAPO-11 with different silicon content. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(4):273–278. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-273-278>

## ВВЕДЕНИЕ

В современной нефтепереработке и нефтехимии широко используются цеолитные катализаторы [1–2]. В частности, для гидроизомеризации *n*-парафинов C<sub>14</sub>–C<sub>18</sub> находят применение силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-*n* [3–10]. Эффективность их использования определяется кислотностью, размерами пор и природой адсорбированного металла. Каталитические свойства цеолитов SAPO-*n* во многом определяются содержанием кремния и технологией приготовления, от которой зависит размер пор и кислотность [3, 11–19].

Ранее нами было описано получение молекулярных сит SAPO-11 (структурированный тип AEL) с одномерной канальной системой, размером пор 4.0–6.5 Å и соотношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1 и 0.5 (SAPO-11-0.1 и SAPO-11-0.5), которые использовались

в процессе олигомеризации  $\alpha$ -метилстирола [21]. Продолжая эти исследования, мы нанесли металлическую платину 0.5 мас. % на эти цеолиты. После экструдирования и измельчения частицы размером 20–40 мкм использовались в качестве катализаторов гидроизомеризации *n*-гексадекана.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### Синтез SAPO-11

Силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-11 синтезировали по методике, описанной в [20], из реакционных гелей следующих составов: 1.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : (0; 0.2; 0.5)SiO<sub>2</sub> : 1.0(Темплат) : 45H<sub>2</sub>O. Для приготовления реакционных гелей использовали фосфорную кислоту (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 85%, Реахим, Россия), псевдобемит (AlO(OH), 72% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ишимбайский

**Таблица 1.** Химический и фазовый состав реакционных гелей и продуктов их кристаллизации (молекулярные сита SAPO-11 и AIPO-11)**Table 1.** Chemical and phase composition of reaction gels and their crystallization products (SAPO-11 and AIPO-11 molecular sieves)

Образец Sample	Химический состав исходной реакционной массы Chemical composition of the initial reaction mass	Химический состав SAPO-11 Chemical composition of SAPO-11	Кристалличность, % Crystallinity, %
AIPO-11-0	$Al_{1.00}P_{0.98}Si_{0.00}$	$Al_{1.00}P_{0.98}Si_{0.00}$ (AIPO-11)	~93
SAPO-11-0.1	$Al_{1.00}P_{0.98}Si_{0.05}$	$Al_{1.00}P_{0.90}Si_{0.03}$ (SAPO-11)	~92
SAPO-11-0.5	$Al_{1.00}P_{0.98}Si_{0.25}$	$Al_{1.00}P_{0.91}Si_{0.18}$ (SAPO-11)	~95

специализированный химический завод катализаторов, Россия), «белую сажу» (SIGMA, США), ди-*n*-пропиламин (99%, Acros Organics, Бельгия) и дистиллированную воду. После добавления всех компонентов реакционную массу перемешивали при комнатной температуре (25°C) в течение 1 ч. Далее полученный густой гель выдерживали в воздушном термостате в течение 24 ч при 90°C. Ранее обнаружено, что проведение предварительной стадии выдерживания геля при 90°C позволяет при дальнейшей его кристаллизации получить селективно силикоалюмофосфат SAPO-11 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности [21]. После стадии старения гели загружали в автоклавы (TEFIC, Китай) с тефлоновым покрытием и кристаллизовали при 200°C в течение 24 ч. После кристаллизации реакционную массу центрифугировали, промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C в течение 24 ч. Образцы SAPO-11, полученные из гелей с соотношением  $SiO_2/Al_2O_3$ , равным 0.1 и 0.5, обозначены как SAPO-11-0.1 и SAPO-11-0.5. Кроме того, был синтезирован образец из геля, не содержащего кремния, который обозначен, как AIPO-11.

## Приготовление каталитических систем

Бифункциональные катализаторы, содержащие платину (Pt/SAPO-11), готовили следующим образом: прокаленные при 600°C в течение 6 ч в воздухе образцы SAPO-11 с различным содержанием кремния пропитывали водным раствором  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  из расчета 0.5 мас. % Pt от массы катализатора, затем сушили при температуре 25°C в течение 48 ч и при 100°C в течение 24 ч. Далее образцы, содержащие соединения платины, подвергались прокаливанию в муфельной печи (LIOP, Китай) при 550°C в течение 5 ч. После прокалики образцы были экструдированы, измельчены

и просеяны с получением фракции частиц размером 20–40 мкм. Образцы, содержащие Pt SAPO-11-0.1 и SAPO-11-0.5, далее обозначены как Pt/SAPO-11-0.1 и Pt/SAPO-11-0.5 соответственно. Образец катализатора, не содержащий кремния, обозначен как Pt/AIPO-11.

## Методы анализа материалов

Анализ химического состава синтезированных силикоалюмофосфатов SAPO-11 проводили на приборе EDX-7000P (Shimadzu, Япония) методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Фазовый состав образцов SAPO-11 анализировали методом рентгеновской порошковой дифракции на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) в Cu-K $\alpha$  излучении. Сканирование осуществляли в области углов  $2\theta$  от 5° до 40° с шагом 1 град/мин. Обработку рентгенограмм и фазовый анализ проводили с использованием программного обеспечения дифрактометра Shimadzu XRD. Кристалличность оценивали по содержанию аморфного гало в области от 20° до 30° углов  $2\theta$  с использованием программы Shimadzu XRD.

Более подробно свойства синтезированных силикоалюмофосфатных молекулярных сит SAPO-11 описаны в диссертации О.С. Травкиной<sup>1</sup>.

## Гидроизомеризация *n*-гексадекана

Реакцию гидроизомеризации *n*-гексадекана ( $n-C_{16}H_{34}$ , 99%, Реахим, Россия) проводили в интегральном проточном реакторе под давлением 3.0 МПа при 280–350°C с мольным соотношением  $H_2/n-C_{16}H_{34} = 12$  моль/моль и массовой скоростью подачи сырья 2 ч<sup>-1</sup>. Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе HRGC 5300 Mega

<sup>1</sup> Травкина О.С. Гранулированные цеолиты А, X, Y, морденит и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой: синтез, свойства и применение в адсорбции и катализе: дис. ... д-ра хим. наук. Уфа; 2023. 332 с. [Travkina O.S. Granular zeolites A, X, Y, mordenite and ZSM-5 of a high degree of crystallinity with a hierarchical porous structure: synthesis, properties and application in adsorption and catalysis. Diss. Dr. Sci. (Chem.). Ufa; 2023. 332 p. (in Russ.)]

Series «Carlo Erba» (*Carlo Erba*, Италия) с пламенно-ионизационным детектором (стеклянная капиллярная колонка 50 м, SE-30). Продукты идентифицировали методом хроматомасс-спектрометрии на хроматомасс-спектрометре GCMS-TQ8050 (*Shimadzu*, Япония) с использованием библиотеки масс-спектров WILEY. Физико-химические характеристики полученных продуктов соответствовали литературным данным [9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Была изучена гидроизомеризация *n*-гексадекана  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$  на полученных образцах Pt/SAPO-11-0.1, Pt/SAPO-11-0.5, Pt/AlPO-11 в интервале температур 280–340°C (рис. 1). Установлено, что продукты реакции, главным образом, содержат метил-пентадеканы, среди которых основными изомерами являются соответствующие 2-, 3- и 4-мометилпроизводные.

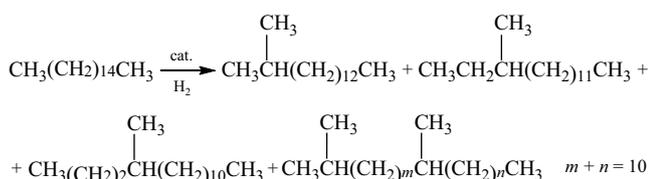


Рис. 1. Гидроизомеризация *n*-гексадекана  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$

Fig. 1. Hydroisomerization of *n*-hexadecane  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$

Как следует из работы [22], преимущественное образование таких продуктов (табл. 2) связано со строением микропористой структуры силико-алюмофосфатов Pt/SAPO-11. Параллельно в небольших количествах образуются низшие углеводороды  $\text{C}_6\text{--C}_8$  (продукты крекинга).

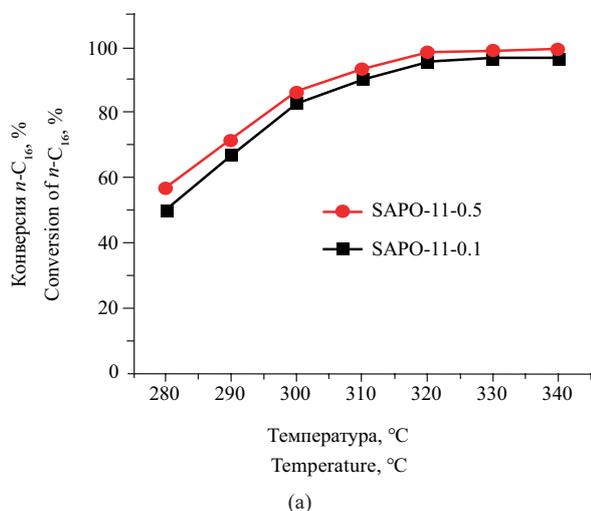


Таблица 2. Результаты гидроизомеризации *n*-гексадекана при 310°C на Pt-содержащих образцах силикоалюмофосфатных молекулярных сит

Table 2. Results of hydroisomerization of *n*-hexadecane at 310°C on Pt-containing samples of silicoaluminophosphate molecular sieves

Наименование Name	Pt/SAPO-11-0.1	Pt/SAPO-11-0.5
Конверсия <i>n</i> -C <sub>16</sub> , % Conversion of <i>n</i> -C <sub>16</sub> , %	90	94
Селективность $\Sigma i\text{-C}_{16}$ , % Selectivity of $\Sigma i\text{-C}_{16}$ , %	78	71
Состав продуктов реакции, % Composition of reaction products, %		
2-MeC <sub>15</sub> , %	21	20
3-MeC <sub>15</sub> , %	18	16
4-MeC <sub>15</sub> , %	13	11
5-MeC <sub>15</sub> , %	5	3
6-MeC <sub>15</sub> , %	9	6
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>14</sub> , %	12	15
$\Sigma \text{C}_6\text{--C}_8$ , %	22	29

Условные обозначения: селективность  $\Sigma i\text{-C}_{16}$  — суммарная селективность по изомерам C<sub>16</sub>; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>14</sub> — ди- и триметил-изомеры C<sub>16</sub>;  $\Sigma \text{C}_6\text{--C}_8$  — продукты крекинга.

Symbols: selectivity of  $\Sigma i\text{-C}_{16}$  is the total selectivity for C<sub>16</sub> isomers; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>14</sub> is di- and trimethylisomers of C<sub>16</sub>;  $\Sigma \text{C}_6\text{--C}_8$  are cracking products.

При увеличении загрузочного соотношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 0.5 селективность их образования возрастает до 30% (310°C). С ростом температуры от 310 до 340°C селективность изомеризации резко снижается, и основным направлением является крекинг (рис. 2).

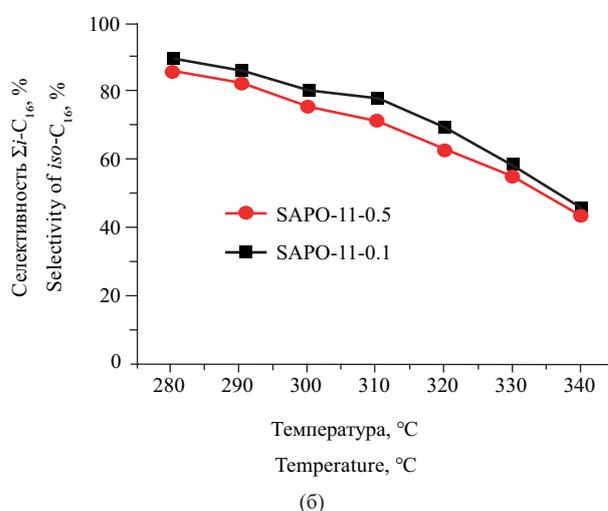


Рис. 2. Гидроизомеризация *n*-гексадекана на катализаторах Pt/SAPO-11: (а) конверсия *n*-C<sub>16</sub>; (б) селективность образования *изо*-C<sub>16</sub>

Fig. 2. Hydroisomerization of *n*-hexadecane over Pt/SAPO-11 catalysts: (a) conversion of *n*-C<sub>16</sub>; (b) selectivity of *iso*-C<sub>16</sub> formation

Из полученных данных (табл. 2) следует, что катализатор Pt/SAPO-11-0.1 более эффективен для процессов изомеризации, обеспечивая более высокий суммарный выход изомеров. Предполагаем, что это связано с количеством кислотных центров в образце Pt/SAPO-11-0.5, которых в 5 раз больше, в том числе и на внешней поверхности кристаллов, относительно образца Pt/SAPO-11-0.1.

Отметим, что в алюмофосфате, не содержащем кремний Pt/AlPO-11, гидроизомеризация *n*-C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> в этих условиях не наблюдается. Мы связываем это с тем, что кислотные центры в силикоалюмофосфатах, которые ответственны за протекание скелетной изомеризации, образуются только при введении в материал оксида кремния, как было показано в работе [23].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе было изучено влияние различного содержания кремния на степень кристалличности, морфологию и размеры силикоалюмофосфатов SAPO-11. Образцы SAPO-11-0.1 и SAPO-11-0.5 с нанесенной 0.5 мас. % Pt исследованы как катализаторы гидроизомеризации *n*-гексадекана. Показано, что образцы бифункциональных катализаторов позволяют при 300°C, 3 МПа, 2.0 ч<sup>-1</sup> и H<sub>2</sub>/C<sub>16</sub> = 12 моль/моль достигать выхода *изо*-гексадеканов не менее 70% при конверсии *n*-гексадекана более 90%.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Vermeiren W., Gilson J.P. Impact of zeolites on the petroleum and petrochemical industry. *Top. Catal.* 2009;52(9): 1131–1161. <http://doi.org/10.1007/s11244-009-9271-8>
2. Lin C.C.H., Dambrowitz K.A., Kuznicki S.M. Evolving applications of zeolite molecular sieves. *Canadian J. Chem. Eng.* 2012;90(2):207–216. <https://doi.org/10.7939/R3862BJ6C>
3. Blasco T., Chica A., Corma A., Murphy W.J., Agundez-Rodriguez J., Perez-Pariente J. Changing the Si distribution in SAPO-11 by synthesis with surfactants improves the hydroisomerization/dewaxing properties. *J. Catal.* 2006;242:153–161. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.05.027>
4. Song Ch.-M., Yang H., Wang Y., Feng Y., Shi X., Duan H. Dry-gel conversion synthesis of SAPO-11 molecular sieves and their use in hydroisodewaxing of hydrocracking recycle oil. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 2016;11(6):846–854. <https://doi.org/10.1002/apj.2018>
5. Wei X., Kikhtyanin O.V., Parmon V.N., Wu W., Bai X., Zhang J., Xiao L., Su X., Zhang Y. Synergetic effect between the metal and acid sites of Pd/SAPO-41 bifunctional catalysts in *n*-hexadecane hydroisomerization. *J. Por. Mater.* 2018;25: 235–247. <https://doi.org/10.1007/s10934-017-0437-7>
6. Miller S.J. New molecular sieve process for lube dewaxing by wax isomerization. *Micropor. Mater.* 1994;2(5):439–449. [https://doi.org/10.1016/0927-6513\(94\)00016-6](https://doi.org/10.1016/0927-6513(94)00016-6)
7. Zhang Sh., Chen Sh.-L., Dong P., Yuan G., Xu K. Characterization and hydroisomerization performance of SAPO-11 molecular sieves synthesized in different media. *Appl. Catal. A: Gen.* 2007;332(1):46–55. <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.07.047>
8. Zhang Sh., Chen Sh.-L., Dong P., Ji Zh., Zhao J., Xu K. Synthesis, characterization and hydroisomerization catalytic performance of nanosize SAPO-11 molecular sieves. *Catal. Lett.* 2007;118(1–2):109–117. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9138-1>
9. Du Y., Feng B., Jiang Y., Yuan L., Huang K., Li J. Solvent-Free Synthesis and *n*-Hexadecane Hydroisomerization Performance of SAPO-11 Catalyst. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018;2018(22):2599–2606. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800134>
10. Gerasimov D.N., Kashin E.V., Pigoleva I.V., Maslov I.A., Fadeev V.V., Zaglyadova S.V. Effect of Zeolite Properties on Dewaxing by Isomerization of Different Hydrocarbon Feedstocks. *Energ. Fuel.* 2019;33(4):3492–3503. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00289>
11. Yang Zh., Li J., Liu Y., Liu Ch. Effect of silicon precursor on silicon incorporation in SAPO-11 and their catalytic performance for hydroisomerization of *n*-octane on Pt-based catalysts. *J. Energy Chem.* 2017;26(4):688–694. <https://doi.org/10.1016/j.jchem.2017.02.002>

## Благодарности

Исследования выполнены при финансовой поддержке программы «Приоритет 2030».

## Acknowledgments

The research was financially supported by the Priority 2030 program.

## Вклад авторов

**М.Р. Аглиуллин** — проведение исследований, сбор и обработка материала, написание текста статьи.

**А.Н. Хазипова** — обзор публикаций по теме статьи.

**А.Ф. Ахметов** — консультации по вопросам планирования.

**О.А. Баулин** — разработка концепции научной работы, критический пересмотр с внесением ценного интеллектуального содержания.

## Authors' contributions

**M.R. Agliullin** — conducting research, collecting and processing material, and writing the text of the article.

**A.N. Khazipova** — review of publications on the topic of the article.

**A.F. Akhmetov** — planning consultations.

**O.A. Baulin** — conceptualization of the research paper, critical revision with the introduction of valuable intellectual content.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare no conflicts of interest.*

12. Araujo A.S., Fernandes V.J., Diniz J.C., Silva A.O.S., Silva C.C., Santos R.H.A. Hydrothermal synthesis and crystallographic properties of silicoaluminophosphate with different content of silicon. *Mater. Res. Bull.* 1999;34(9):1369–1373. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(99\)00135-X](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(99)00135-X)
13. Wang X., Zhang W., Guo Sh., Zhao L., Xiang H. Optimization of the Synthesis of SAPO-11 for the Methylation of Naphthalene with Methanol by Varying Templates and Template Content. *J. Braz. Chem. Soc.* 2013;24(7):1180–1187. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130152>
14. Yang L., Wang W., Song X., Bai X., Feng Zh., Liu T., Wu W. The hydroisomerization of *n*-decane over Pd/SAPO-11 bifunctional catalysts: The effects of templates on characteristics and catalytic performances. *Fuel Proc. Tech.* 2019;190:13–20. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.02.027>
15. Liu P., Ren J., Sun Y. Synthesis, characterization and catalytic properties of SAPO-11 with high silicon dispersion. *Catal. Commun.* 2008;9(9):1804–1809. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.01.030>
16. Liu P., Ren J., Sun Y. Influence of template on Si distribution of SAPO-11 and their performance for *n*-paraffin isomerization. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008;114(1–3):365–372. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.01.022>
17. Singh P.S., Bandyopadhyay R., Rao B.S. Characterization of SAPO-11 synthesized conventionally and in the presence of fluoride ions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996;92(11):2017–2026. <https://doi.org/10.1039/FT9969202017>
18. Sinha A.K., Seelan S. Characterization of SAPO-11 and SAPO-31 synthesized from aqueous and non-aqueous media. *Appl. Catal. A: Gen.* 2004;270(1–2):245–252. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.05.013>
19. Wang Zh., Tian Zh., Teng F., Wen G., Xu Y., Xu Zh., Lin L. Hydroisomerization of Long-Chain Alkane Over Pt/SAPO-11 Catalysts Synthesized from Nonaqueous Media. *Catal. Lett.* 2005;103(1–2):109–116. <https://doi.org/10.1007/s10562-005-6510-x>
20. Agliullin M.R., Cherepanova S.V., Fayzullina Z.R., Serebrennikov D.V., Khalilov L.M., Prosochkina T.R., Kutepov B.I. Crystallization of SAPO-11 Molecular Sieves Prepared from Silicoaluminophosphate Gels Using Boehmites with Different Properties. *Gels.* 2023;9(2):123. <https://doi.org/10.3390/gels9020123>
21. Agliullin M.R., Arzumanov S.S., Gerasimov E.Y., Grigorieva N.G., Bikbaeva V.R., Serebrennikov D.V., Khalilov L.M., Kutepov B.I. Crystal engineering of SAPO-11 sieves by forming intermediate phases. *CrystEngComm.* 2023;25(20):3096–3107. <https://doi.org/10.1039/d3ce00278k>
22. Lok B.M., Messina C.A., Patton R.L., Gajek R.T., Cannan T.R., Flanigen E.M. *Crystalline Silicoaluminophosphates: USA Pat.* 44440871. Publ. 03.04.1984.
23. Flanigen E.M., Patton R.L., Wilson S.T. Structural, synthetic and physicochemical concepts in aluminophosphate-based molecular sieves. *Studies in Surface Science and Catalysis.* 1988;37:13–27. [http://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60578-4](http://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60578-4)

## Об авторах

**Аглиуллин Марат Радикович**, к.х.н., старший научный сотрудник, Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение, ФГБНУ Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии науки (450075, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 141). E-mail: maratradikovich@mail.ru. Scopus Author ID 56480769400, ResearcherID M-6486-2016, <https://orcid.org/0000-0002-2210-9520>

**Хазипова Альфира Наилевна**, к.х.н., старший научный сотрудник, Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение, ФГБНУ Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии науки (450075, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 141). E-mail: khazipova@gmail.com. Scopus Author ID 6506529764, ResearcherID AAC-3049-2022, SPIN-код РИНЦ 1558-3478, <https://orcid.org/0000-0002-2643-8233>

**Ахметов Арслан Фаритович**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Технология нефти и газа», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: tngrosoil@mail.ru. Scopus Author ID 7004645636, ResearcherID L-4129-2017, SPIN-код РИНЦ 3282-5937, <https://orcid.org/0000-0003-0478-5928>

**Баулин Олег Александрович**, к.т.н., доцент, ректор, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: rector@rusoil.net. Scopus Author ID 57189619506, SPIN-код РИНЦ 3207-2586, <https://orcid.org/0000-0002-6744-7451>

## About the authors

**Marat R. Agliullin**, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences (141, Oktyabrya pr., Ufa, 450075, Russia). E-mail: maratradikovich@mail.ru. Scopus Author ID 56480769400, ResearcherID M-6486-2016, <https://orcid.org/0000-0002-2210-9520>

**Alfira N. Khazipova**, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences (141, Oktyabrya pr., Ufa, 450075, Russia). E-mail: khazipova@gmail.com. Scopus Author ID 6506529764, ResearcherID AAC-3049-2022, RSCI SPIN-code 1558-3478, <https://orcid.org/0000-0002-2643-8233>

**Arslan F. Akhmetov**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Oil and Gas Technology, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: tngrosoil@mail.ru. Scopus Author ID 7004645636, ResearcherID L-4129-2017, RSCI SPIN-code 3282-5937, <https://orcid.org/0000-0003-0478-5928>

**Oleg A. Baulin**, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Rector, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: rector@rusoil.net. Scopus Author ID 57189619506, RSCI SPIN-code 3207-2586, <https://orcid.org/0000-0002-6744-7451>

Теоретические основы химической технологии  
Theoretical bases of chemical technology

УДК 544.012+544.3.032.3

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-279-292>

EDN WXQZSM



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## Сравнение методов расчета энтальпии парообразования бинарных азеотропных смесей

Д.А. Рыжкин, В.М. Раева

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

Автор для переписки, e-mail: [raevalentina1@gmail.com](mailto:raevalentina1@gmail.com)

### Аннотация

**Цели.** Расчет молярных энтальпий парообразования бинарных гомогенных смесей по изотермическим и изобарическим данным парожидкостного равновесия; сравнение-результатов расчета молярных энтальпий парообразования по разным методам с экспериментальными данными.

**Методы.** Моделирование парожидкостного равновесия бинарных систем по уравнению «локальных составов» NRTL (Non-Random Two Liquid); термодинамические расчеты молярных энтальпий парообразования смесей в разных условиях парожидкостного равновесия.

**Результаты.** Получены массивы расчетных данных по молярным энтальпиям парообразования для 25 составов бинарных азеотропов (изотермические, изобарические условия фазового равновесия) и полного диапазона составов системы бензол–этанол при атмосферном давлении.

**Выводы.** Точность термодинамических методов расчета энтальпий парообразования бинарных азеотропных смесей по данным парожидкостного равновесия выше в 85% случаев для изотермических и в 75% случаев для изобарических условий. Учет влияния температуры на коэффициенты активности компонентов в жидкой фазе позволяет качественно верно воспроизводить значения избыточной молярной энтальпии как для составов азеотропов, так и для полного концентрационного диапазона системы бензол–этанол в изобарических условиях фазового равновесия жидкость–пар.

### Ключевые слова

молярная энтальпия парообразования, бинарные азеотропы, парожидкостное равновесие

Поступила: 22.08.2023

Доработана: 12.12.2023

Принята в печать: 01.07.2024

### Для цитирования

Рыжкин Д.А., Раева В.М. Сравнение методов расчета энтальпии парообразования бинарных азеотропных смесей. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(4):279–292. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-279-292>

RESEARCH ARTICLE

# Comparison of methods for calculating the enthalpy of vaporization of binary azeotropic mixtures

Dmitriy A. Ryzhkin, Valentina M. Raeva✉

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

✉ Corresponding author, e-mail: raevalentina1@gmail.com

## Abstract

**Objectives.** To calculate the molar enthalpy of vaporization of binary homogeneous mixtures based on isothermal and isobaric vapor–liquid equilibrium data, and to compare the results of calculation of molar enthalpy of vaporization by different methods with experimental data.

**Methods.** Simulation of the vapor–liquid equilibrium of binary systems according to the Non-Random Two Liquid “local compositions” equation and thermodynamic calculations of molar vaporization enthalpies of binary mixtures at different conditions of vapor–liquid equilibrium were used.

**Results.** Arrays of calculated data were obtained with regard to molar enthalpies of vaporization for 25 compositions of binary azeotropes (isothermal, isobaric conditions of phase equilibrium), and the full range of compositions of the benzene–ethanol system at atmospheric pressure.

**Conclusions.** The accuracy of thermodynamic methods for calculating the vaporization enthalpy of binary azeotropic mixtures according to vapor–liquid equilibrium data is higher in 85% of cases for isothermal, and in 75% of cases for isobaric conditions. By taking into account the influence of temperature on the activity coefficients of components in the liquid phase, the values of excess molar enthalpy both for azeotrope compositions and for the full concentration range of the benzene–ethanol system under isobaric conditions of liquid–vapor phase equilibrium can be accurately reproduced.

## Keywords

molar enthalpy of vaporization, binary azeotropes, vapor–liquid equilibrium

Submitted: 22.08.2023

Revised: 12.12.2023

Accepted: 01.07.2024

## For citation

Ryzhkin D.A., Raeva V.M. Comparison of methods for calculating the enthalpy of vaporization of binary azeotropic mixtures. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(4):279–292. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-279-292>

## ВВЕДЕНИЕ

Энтальпия парообразования является важнейшим теплофизическим свойством веществ и смесей [1–4]. Точная оценка энтальпии парообразования и ее зависимости от температуры необходима при изучении фазовых переходов [5–7]. Для расчетов тепловых балансов ректификационных колонн необходимы надежные данные по молярным энтальпиям парообразования веществ  $H_V^0$  и смесей  $H_V$  (обозначения: V — Vaporization, 0 — чистое вещество) в разных условиях фазового равновесия [8–10].

Прямые калориметрические измерения энтальпий парообразования являются сложными и трудоемкими [5, 11–15]. Для отдельных составов экспериментально измеренные значения  $H_V$  смесей приведены в работах [16–20]. Экспериментальные данные для полного диапазона составов бинарных

систем  $H_V(x)$  немногочисленны [9, 14, 21–23]. Возможны расчеты  $H_V(x)$  бинарных смесей по разным массивам экспериментальных данных: избыточным энтальпиям (теплотам смешения) жидкого раствора  $H^E(x)$  (индекс E — Excess) и энтальпиям парообразования чистых веществ при конкретной температуре [9, 23, 24]. Для тепловых расчетов ректификационных колонн необходимы данные  $H_V(x, T)$  для изобарических условий парожидкостного равновесия (ПЖР).

Данные по энтальпиям парообразования многокомпонентных смесей встречаются значительно реже. Калориметрические измерения проводят, как правило, для конкретных составов углеводородных фракций [25–27] и топливных смесей [28–30].

Ограниченность экспериментальных данных, в том числе в разных условиях ПЖР, определяет необходимость разработки надежных методов,

позволяющих рассчитывать энтальпии парообразования смесей [9, 15, 20]. В настоящее время преимущественно разрабатываются методы расчета и (или) предсказания энтальпий парообразования индивидуальных веществ, относящихся к некоторым классам органических соединений, по ограниченному объему экспериментальных данных; рассматриваются возможности расчетов по различным моделям и уравнениям состояния [32–35].

Термодинамические методы расчетов молярных энтальпий парообразования успешно применяются для углеводородов и их бинарных смесей [36–38]. Для веществ и смесей, компоненты которых образуют водородные связи, разрабатываются специальные методы расчета энтальпий парообразования [35, 39–41].

## РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

В работе [15] приведено обоснование упрощенного метода расчета молярных энтальпий парообразования  $H_V$  многокомпонентных систем по данным  $P(T)$  для паровой фазы в разных условиях ПЖР, при допущении, что состояние паровой фазы многокомпонентной системы определяется уравнением состояния (1) [42, 43]:

$$PV = ZRT, \quad (1)$$

где  $P$  — давление;  $V$  — удельный объем паровой фазы;  $Z$  — коэффициент сжимаемости;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура, К. Согласно уравнению Клаузиуса–Клапейрона, значения  $H_V$  определяются как

$$H_V = -RZ \left[ \frac{d \ln P}{d(1/T)} \right]_x. \quad (2)$$

Если путем корреляции экспериментальных данных  $P$ – $T$  можно получить коэффициенты зависимости

$$\ln P = a + \frac{b}{T}, \quad (3),$$

то можно рассчитать значения молярных энтальпий парообразования по формуле [15]:

$$H_V = -RZb, \quad (4),$$

где  $a$ ,  $b$  — корреляционные коэффициенты. Вместо корреляции экспериментальных данных предложено также применять соотношение:

$$H_V = -\frac{RZ \Delta \ln P}{\Delta \left( \frac{1}{T} \right)}. \quad (5)$$

При фазовом равновесии давление  $P$  над жидкой фазой состава  $x_i$  определяется как:

$$P = \sum_{i=1}^N x_i \gamma_i P_i^0, \quad (6)$$

где  $i$  — компонент;  $\gamma_i$  — коэффициент активности компонента;  $P_i^0$  — давление насыщенных паров компонента. Для расчетов фазовых равновесий можно использовать модели фазового равновесия, различным образом учитывающие зависимость коэффициентов активности от состава смеси и параметров модели [43, 44]. Например, для расчетов ПЖР и молярных энтальпий парообразования по данным  $P(T)$   $N$ -компонентных систем использовали зависимости коэффициентов активности компонентов от состава смеси и параметров модели ПЖР: UNIFAC (UNiversal Functional Activity Coefficient) [15] и NRTL (Non-Random Two Liquid) [45].

Автор статьи [15] получил термодинамическое выражение, устанавливающее связь между давлением и температурой  $N$ -компонентной системы в условиях ПЖР:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \sum_{i=1}^N x_i \left[ \left( \frac{x_i \gamma_i P_i^0}{P} \right) \left( \frac{d \ln P_i^0}{dT} \right) \right] + \sum_{i=1}^N x_i \left[ \left( \frac{x_i P_i^0}{P} \right) \left( \frac{d \gamma_i}{dT} \right) \right]. \quad (7)$$

Для азеотропов (Az)  $P_i^0 \gamma_i / P = 1$ . После введения допущения о независимости коэффициентов активности компонентов от температуры ( $d \gamma_i / dT = 0$ ), что строго справедливо только для атермических растворов, выражение (7) преобразуется к виду:

$$H_V^{Az} = RT^2 Z \sum_{i=1}^N x_i \left[ \frac{d \ln P_i^0}{dT} \right]. \quad (8)$$

Автор статьи [15] использовал уравнение Антуана (9) для расчета зависимости давления насыщенных паров компонентов от температуры, т.е. для чистых веществ справедливо выражение (10).

$$\lg P_i^0 = A_i - \frac{B_i}{(T + C_i)}, \quad (9)$$

$$\frac{d P_i^0}{dT} = P_i^0 \frac{B_i}{(T + C_i)^2}, \quad (10)$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $C$  — коэффициенты уравнения (9).

Для расчета энтальпий парообразования смесей азеотропного состава  $H_V^{Az}$  предложено упрощенное выражение [39]:

$$H_V^{Az} = 2.3026RT^2 Z \sum_{i=1}^N \frac{x_i B_i}{(t + C_i)^2},$$

где  $t$  — температура, °С.

Автор [15] рассчитывал  $H_V^{Az}$  для идеальной паровой фазы ( $Z = 1$ ):

$$H_V^{Az} = 2.3026RT^2 \sum_{i=1}^N \frac{x_i B_i}{(t + C_i)^2}. \quad (11)$$

Фактически, энтальпия парообразования смеси азеотропного состава определяется в выражении (11) по данным  $P_i^0(T)$  для индивидуальных компонентов.

Ранее нами предложена процедура расчета энтальпии парообразования  $H_V$  бинарных и трехкомпонентных систем при допущении идеального поведения паровой фазы, но с учетом температурной зависимости коэффициентов активности компонентов для любых (зеотропных, азеотропных) составов [45, 46]:

$$P = \sum_{i=1}^N P_i^0(T) x_i \gamma_i(x, T). \quad (12)$$

Для бинарных систем запишем  $dP/dT$  следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} &= \sum_{i=1,2} \left( \frac{dP_i^0(T)}{dT} x_i \gamma_i(x, T) + P_i^0(T) x_i \frac{d\gamma_i(x, T)}{dT} \right) = \\ &= \sum_{i=1,2} x_i \left( \frac{dP_i^0(T)}{dT} \gamma_i(x, T) + P_i^0(T) \frac{d\gamma_i(x, T)}{dT} \right). \end{aligned} \quad (13)$$

Значения  $dP/dT$  и энтальпии парообразования смесей (14) определяли по расчетным данным ПЖР.

$$H_V = \frac{dP}{dT} \frac{RT^2}{P}. \quad (14)$$

Сравнение экспериментальных массивов данных  $H_V(x)$  с расчетными значениями ранее было проведено для полного диапазона составов системы бензол–циклогексан в изобарических условиях ПЖР [45], поведение паровой фазы которой можно считать идеальным [47]. Максимальные относительные ошибки для массивов расчетных значений  $H_V(x)$  системы бензол–циклогексан при 50.662, 75.992 и 101.320 кПа не превышают соответственно 5, 5.1 и 6 отн. % [45]. При сравнении результатов расчета молярных энтальпий парообразования нельзя ориентироваться только на количественные показатели. Было показано, что принципиальным является качественное соответствие знаков избыточных величин, определяемых из экспериментальных и расчетных данных.

Молярные энтальпии парообразования могут быть представлены через парциальные величины

$$H_V = (H_{V1}^0 + \bar{H}_{V1}^E) x_1 + (H_{V2}^0 + \bar{H}_{V2}^E) x_2. \quad (15)$$

Здесь  $\bar{H}_{V1}^E$ ,  $\bar{H}_{V2}^E$  — парциальные избыточные энтальпии компонентов,  $x_i$  — состав азеотропа ( $i = 1; 2$ ). Парциальные избыточные энтальпии для паровой и жидкой фазы имеют противоположный знак. Избыточную величину  $H_V^E$  можно определить из экспериментальных или расчетных данных  $H_V$  [23, 24, 45]:

$$H_V^E = H_V + H_V^{\text{add}}, \quad (16)$$

где  $H_V^{\text{add}}$  — аддитивное значение:

$$H_V^{\text{add}} = H_{V1}^0 x_1 + H_{V2}^0 x_2. \quad (17)$$

Сравнение экспериментальных и расчетных значений  $H_V^E(x)$  для системы бензол–циклогексан показывает, что использование выражения (14) обеспечивает качественно верное воспроизведение знака избыточной термодинамической величины [45].

Целью настоящего исследования является сравнение экспериментальных и расчетных данных молярных энтальпий парообразования для составов бинарных гомогенных азеотропов в различных условиях ПЖР.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Из массива экспериментальных данных  $H_V^{\text{exp}}$  [15] отобраны бинарные смеси азеотропных составов, для которых возможно адекватное моделирование ПЖР по модели NRTL (табл. 1, 2). Параметры уравнения NRTL взяты из базы данных программного комплекса Aspen Plus V.10.0. Ошибки описания азеотропных данных не превышают 5 отн. % для составов и 0.4 отн. % для температуры. В табл. 2 дополнительно приведены расчетные значения давления  $P^{\text{calc}}$  (кПа), полученные по модели NRTL.

Расчеты молярных энтальпий парообразования бинарных смесей азеотропных составов по данным ПЖР проводили разным образом.

**Метод I.** Расчеты ПЖР и  $H_V$  проводили независимо на платформе Aspen Plus V.10.0. Давления насыщенных паров компонентов  $P_i^0$  в программном комплексе определяли по выражению:

$$\ln P_i^0 = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T + C_{3i}} + C_{4i} T + C_{5i} \ln T + C_{6i} T^{C_{7i}}. \quad (18)$$

Коэффициенты  $C_{1i}$ – $C_{7i}$  приведены в базе данных Aspen Plus V.10.0.

Молярные энтальпии парообразования веществ  $H_{Vi}^0$  рассчитывали по уравнению Ватсона в виде:

$$H_{Vi}^0(T) = H_{Vi}^*(T_1) \left( \frac{1 - \frac{T}{T_{ci}}}{1 - \frac{T_1}{T_{ci}}} \right)^{a_i + b_i} \left( 1 - \frac{T}{T_{ci}} \right), \quad (19)$$

где  $T_{ci}$  — критическая температура компонента  $i$  (индекс  $c$  — critical),  $T_1$  — температура, для которой известно экспериментальное значение энтальпии парообразования  $H_{Vi}^*$ ,  $T$  — температура, для которой проводится расчет  $H_{Vi}^0$ . Параметры  $a_i$ ,  $b_i$  и значения критических температур  $T_{ci}$  взяты в базе данных NIST<sup>1</sup>.

Значения энтальпии парообразования  $H_V$  смеси определяли как

$$H_V = H^V - H^L, \quad (20)$$

где  $H^V$ ,  $H^L$  — молярные энтальпии пара (V) и жидкости (L) смеси конкретного состава.

**Метод II.** Расчеты  $H_V$  смесей проводили по данным ПЖР (выражения (13) и (14)). Процедура

расчета  $dP/dT$  подробно описана в [45]. Молярные энтальпии парообразования индивидуальных веществ  $H_{Vi}^0$  (18) определяли с использованием коэффициентов уравнения Антуана в виде, представленном в работе [46]:

$$H_{Vi}^0 = \frac{dP_i^0}{dT} \frac{RT^2}{P_i^0}. \quad (21)$$

Далее во всех таблицах молярные энтальпии парообразования смесей  $H_V$  приведены в кДж/моль, составы смесей — в мол. долях компонента, указанного в названии смеси первым.

В табл. 3 и 4 приведены массивы данных для сравнения экспериментальных значений  $H_V^{\text{exp}}$  с результатами расчетов  $H_V^{\text{calc}}$  по методам I и II. Относительные ошибки  $\Delta H_V$  оценивали стандартным образом:

$$\Delta H_V = \frac{H_V^{\text{exp}} - H_V^{\text{calc}}}{H_V^{\text{exp}}} \times 100\%. \quad (22)$$

Для уравнений (4), (11) в работе [15] приведены только ошибки (22), по которым нами определены расчетные значения  $H_V$  (табл. 3 и 4).

**Таблица 1.** Экспериментальные значения молярных энтальпий парообразования бинарных смесей (азеотропные составы) при атмосферном давлении [15]

**Table 1.** Experimental values of molar vaporization enthalpies for binary mixtures (azeotropic compositions) at atmospheric pressure [15]

№*	Смесь 1–2 Mixture 1–2	$T$ , К	$x_1$ , мол. д. $x_1$ , mol. fr.	$H_V^{\text{exp}}$ , кДж/моль $H_V^{\text{exp}}$ , kJ/mol
1	<i>n</i> -Ксилол–гексанол-1 <i>p</i> -Xylene–hexanol-1	411.49	0.870	42.0
2	Толуол–2-метилпропанол-1 Toluene–2-methylpropanol-1	372.64	0.550	39.9
3	Толуол–бутанол-1 Toluene–butanol-1	378.20	0.680	34.2
4	Бензол–метанол Benzene–methanol	330.62	0.609	33.6

\*Номер экспериментальной точки.

\*Experimental point number.

<sup>1</sup> Standard Reference Database of National Institute of Standards and Technology. *NIST Chemistry WebBook*. Number 69 (SRD 69). 2022. <https://doi.org/10.18434/T4D303>

**Таблица 2.** Экспериментальные значения молярных энтальпий парообразования бинарных смесей (азеотропные составы) в изотермических условиях ПЖР [15]**Table 2.** Experimental values of molar vaporization enthalpies for binary mixtures (azeotropic compositions) at isothermal vapor–liquid equilibrium [15]

№	Смесь 1–2 Mixture 1–2	$T$ , К	$x_1$ , мол. д. $x_1$ , mol. fr.	$H_V^{\text{exp}}$ , кДж/моль $H_V^{\text{exp}}$ , kJ/mol	$P^{\text{calc}}$ , кПа $P^{\text{calc}}$ , kPa
5	Хлороформ–этанол Chloroform–ethanol	320	0.859	31.7	65
6	Ацетон–хлороформ Acetone–chloroform	320	0.384	33.6	54
7	Пропанол-1–этилацетат Propanol-1–ethyl acetate	330	0.218	34.6	52
8	Этанол–1,4-диоксан Ethanol–1,4-dioxane	330	0.871	39.7	42
9	Вода–1,4-диоксан Water–1,4-dioxane	330	0.447	39.7	30
10	Тетрахлорметан–пропанол-1 Carbon tetrachloride–propanol-1	320	0.876	33.0	39
11	Метанол–бензол Methanol–benzene	350	0.649	33.2	198
12	Циклогексан–пропанол-2 Cyclohexane–propanol-2	330	0.647	34.9	64
13	Вода–2-хлорэтанол Water–2-chloroethanol	350	0.852	42.8	45
14	Бензол–этанол Benzene–ethanol	350	0.522	34.9	139
15	Тetraгидрофуран–вода Tetrahydrofuran–water	300	0.903	31.0	24
16		320	0.855	32.1	55
17	Вода–муравьиная кислота Water–formic acid	320	0.582	42.4	9
18		360	0.490	41.1	50
19	Вода–пиридин Water–pyridine	310	0.718	44.7	8
20		350	0.758	41.5	53
21	Этанол–этилацетат Ethanol–ethyl acetate	293.8	0.296	36.4	11
22		314.2	0.341	36.0	30
23		320	0.384	35.8	38
24		334	0.417	35.5	67
25		363.2	0.543	34.8	189

Примечание: номера экспериментальных точек указаны для каждого температурного условия.

Note: Experimental point numbers are given for each temperature condition.

**Таблица 3.** Расчетные значения молярной энтальпии парообразования и относительные ошибки при 101.32 кПа

**Table 3.** Calculated values of molar vaporization enthalpies and relative errors at 101.32 kPa

№	Уравнение (4) Equation (4)		Уравнение (11) Equation (11)		Метод I Method I		Метод II Method II	
	$H_{\text{V}}^{\text{calc}}$ , кДж/моль $H_{\text{V}}^{\text{calc}}$ , kJ/mol	$\Delta H_{\text{V}}$ , %	$H_{\text{V}}^{\text{calc}}$ , кДж/моль $H_{\text{V}}^{\text{calc}}$ , kJ/mol	$\Delta H_{\text{V}}$ , %	$H_{\text{V}}^{\text{calc}}$ , кДж/моль $H_{\text{V}}^{\text{calc}}$ , kJ/mol	$\Delta H_{\text{V}}$ , %	$H_{\text{V}}^{\text{calc}}$ , кДж/моль $H_{\text{V}}^{\text{calc}}$ , kJ/mol	$\Delta H_{\text{V}}$ , %
1	45.2	7.6	43.8	4.4	37.2	-11.5	39.0	-7.1
2	40.7	1.9	46.2	15.7	35.6	-10.8	37.3	-6.5
3	30.5	-10.8	29.8	-12.9	34.7	1.5	36.4	6.3
4	32.6	-3.0	32.7	-2.6	32.3	-3.9	33.9	0.9

*Примечание:* нумерация смесей соответствует данным табл. 1.

*Note:* the mixture number corresponds to the same number in Table 1.

**Таблица 4.** Расчетные значения молярной энтальпии парообразования и относительные ошибки для изотермических условий ПЖР

**Table 4.** Calculated values of molar vaporization enthalpies and relative errors at isothermal vapor-liquid equilibrium

№	Уравнение (11) Equation (11)		Метод I Method I		Метод II Method II	
	$H_{\text{V}}^{\text{calc}}$ , кДж/моль $H_{\text{V}}^{\text{calc}}$ , kJ/mol	$\Delta H_{\text{V}}$ , %	$H_{\text{V}}^{\text{calc}}$ , кДж/моль $H_{\text{V}}^{\text{calc}}$ , kJ/mol	$\Delta H_{\text{V}}$ , %	$H_{\text{V}}^{\text{calc}}$ , кДж/моль $H_{\text{V}}^{\text{calc}}$ , kJ/mol	$\Delta H_{\text{V}}$ , %
5	31.5	-0.6	31.4	-1.0	31.8	0.3
6	36.4	8.3	32.0	-4.9	32.8	-2.3
7	32.7	-5.5	34.3	-0.7	34.6	0.1
8	38.7	-2.5	39.7	-0.1	40.4	1.7
9	40.4	1.8	39.2	-1.2	39.7	0.1
10	32.4	-1.8	32.5	-1.5	33.1	0.4
11	31.5	-5.1	31.7	-4.6	33.8	1.8
12	33.6	-3.7	34.5	-1.1	35.1	0.6
13	43.3	1.2	42.4	-1.0	42.7	-0.3
14	35.2	-3.7	33.8	-3.2	35.1	0.7
15	28.5	-8.1	32.9	6.0	33.2	7.1
16	30.9	-3.7	32.4	0.8	32.9	2.5
17	44.5	5.0	36.4	-14.1	40.8	-3.9
18	44.1	7.3	33.7	-17.9	38.8	-5.5
19	33.6	4.5	43.3	-3.1	43.6	-2.5
20	46.7	1.0	41.5	0	41.8	0.7
21	41.9	4.5	36.8	1.1	36.7	0.8
22	38.0	4.3	35.7	-0.8	35.9	-0.4
23	37.5	-4.5	35.5	-0.7	35.8	-0.1
24	34.2	4.6	34.8	-2.0	35.4	-0.3
25	37.1	5.7	33.4	-3.9	35.2	1.3

*Примечание:* нумерация смесей соответствует данным табл. 2.

*Note:* the mixture number corresponds to the same number in Table 2.

Метод II обеспечивает более высокую точность расчета по сравнению с уравнениями (4), (11) и методом I для атмосферного давления в 75% случаев (табл. 3). Для изотермических условий ПЖР метод II обеспечивает более точный расчет в сравнении с результатами (11) для 85% азеотропных составов (18 из 21) (табл. 4). Точность расчетов по методу II ниже, чем по методу I только в системах этанол–1,4-диоксан, тетрагидрофуран–вода и пиридин–вода (№ 8, 15, 16, 20, табл. 4).

Для системы бензол–этанол также имеются экспериментальные данные  $H_V^{exp}(x)$  для полного диапазона составов при атмосферном давлении, однако не указаны значения температуры [22]. Расчетные значения, полученные по модели NRTL, представлены в табл. 5.

Расчет ПЖР по модели NRTL проводили с параметрами бинарного взаимодействия ( $\tau_{ij}$ ,  $\tau_{ji}$ ,  $G_{ij}$ ,  $G_{ji}$ ,  $\alpha$ ) в форме:

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}, \quad G_{ij} = \exp(-\alpha\tau_{ij}),$$

где  $i$  и  $j$  — индексы компонентов;  $\tau$ ,  $\alpha$ ,  $G$  — параметры уравнения NRTL. Параметр  $\alpha$  определяет упорядоченность распределения молекул в растворе

и связан с координационным числом жидкости;  $\tau$  — приведенный энергетический параметр;  $G$  — переменная, характеризующая энергию взаимодействия. Значения  $i = 1; 2, j = 1; 2$ . Параметры были оценены по экспериментальным данным ПЖР системы бензол (1)–этанол (2) [48, 49], где  $a_{12} = 0.7596$ ,  $b_{12} = 309.183$ ,  $a_{21} = -5.8653$ ,  $b_{21} = 2314.74$ ,  $\alpha = 0.604$ . Средние относительные ошибки описания массивов не превышают 1.01 (максимальные 3.55) отн. % для составов паровой фазы и 0.02 (максимальные 0.08) отн. % для температуры.

Массивы расчетных данных для системы бензол (1)–этанол (2) при атмосферном давлении приведены в табл. 5. Средние относительные ошибки расчета молярных энтальпий парообразования бинарных смесей не превышают 3 отн. %.

Концентрационные зависимости  $H_V(x)$  представлены на рис. 1. Количественные различия обусловлены, как и в системе бензол (1)–циклогексан (2) [45], величинами молярных энтальпий парообразования чистых веществ, рассчитанных разным образом по выражениям (16), (18).

Метод II обеспечивает качественное совпадение видов концентрационных зависимостей для экспериментальных и расчетных данных, а именно

**Таблица 5.** Экспериментальные и расчетные значения энтальпий парообразования и относительные ошибки для системы бензол (1)–этанол (2) при 101.32 кПа

**Table 5.** Experimental and calculated values of the enthalpy of vaporization and relative errors for the benzene (1)–ethanol (2) system at 101.32 kPa

$x_1$ , мол. д. $x_1$ , mol. fr.	Эксперимент [22] Experiment [22]		Метод I Method I		Метод II Method II			
	$H_V^{exp}$ , кДж/моль $H_V^{exp}$ , kJ/mol	$H_V^E$ , кДж/моль $H_V^E$ , kJ/mol	$H_V^{calc}$ , кДж/моль $H_V^{calc}$ , kJ/mol	$\Delta H_V$ , %	$H_V^E$ , кДж/моль $H_V^E$ , kJ/mol	$H_V^{calc}$ , кДж/моль $H_V^{calc}$ , kJ/mol	$\Delta H_V$ , %	$H_V^E$ , кДж/моль $H_V^E$ , kJ/mol
1	30.6	0	30.7	-0.36	0	32.0	-4.35	0
0.929	31.2	-0.02	31.9	-2.18	0.53	30.9	0.81	-1.64
0.852	31.6	-0.23	32.2	-1.80	0.19	31.6	-0.04	-1.63
0.770	32.3	-0.20	32.3	-0.13	-0.34	32.6	-0.99	-1.35
0.672	32.5	-0.77	32.5	-0.01	-0.98	33.6	-3.17	-1.27
0.540	32.9	-1.45	33.0	-0.36	-1.58	34.4	-4.40	-1.61
0.410	33.6	-1.82	33.9	-0.97	-1.78	34.9	-3.78	-2.24
0.310	35.2	-1.01	34.8	1.19	-1.74	35.2	0.11	-2.79
0.208	36.5	-0.57	35.9	1.61	-1.50	35.5	2.65	-3.34
0.086	37.8	-0.25	37.7	0.47	-0.80	36.4	3.71	-3.53
0	38.8	0	39.2	-1.05	0	40.7	-4.98	0

во всем диапазоне составов  $H_V < H_V^{\text{add}}$  (рис. 1b). Метод I дает качественно неверные результаты для смесей, обогащенных бензолом:  $H_V > H_V^{\text{add}}$ , что не соответствует экспериментальным данным (рис. 1a).

Избыточные величины  $H_V^E$  рассчитаны по выражениям (16) и (17). Количественное совпадение значений  $H_V^E$ , определенных из экспериментальных и расчетных значений в изобарических условиях ПЖР не достигнуто. Однако метод II также

качественно верно воспроизводит знак избыточной составляющей молярной энтальпии:  $H_V^E < 0$  для всех составов бинарных смесей (рис. 2b).

Полученные результаты аналогичны выводам для системы бензол–циклогексан при 50.663, 75.992 и 101.320 кПа (табл. 6). Метод II позволяет получать качественно верные виды концентрационных зависимостей  $H_V^E(x) < 0$ , а метод I — знакопеременные, когда в одной области составов  $H_V^E$  отрицательны, а в другой — положительны [45].

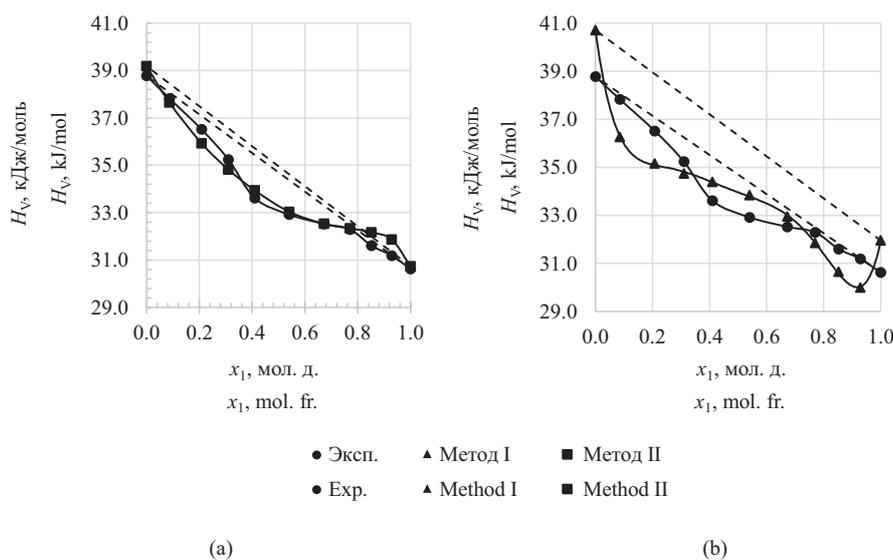


Рис. 1. Зависимости молярной энтальпии парообразования системы бензол (1)–этанол (2) от состава: (а) метод I, (б) метод II

Fig. 1. Dependencies of the molar vaporization enthalpy for benzene (1)–ethanol (2) system on the composition: (a) method I, (b) method II

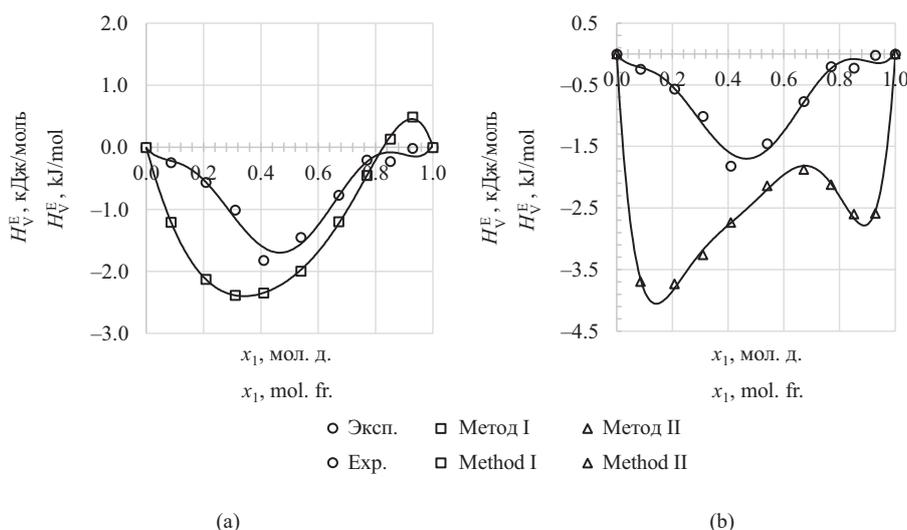


Рис. 2. Сравнение экспериментальных и расчетных значений избыточной молярной энтальпии парообразования системы бензол (1)–этанол (2) при 101.32 кПа: (а) метод I, (б) метод II

Fig. 2. Comparison of experimental and calculated values of the excess molar vaporization enthalpy for benzene (1)–ethanol (2) system at 101.32 kPa: (a) method I, (b) method II

Таблица 6. Избыточные величины для системы бензол (1)–циклогексан (2) для изобарических условий ПЖР

Table 6. Excess values for benzene (1)–cyclohexane (2) system at isobaric vapor–liquid equilibria

$x_1$ , мол. д.	$P^{calc}$ , кПа								
	101.320			75.992			50.662		
	$H_V^{exp}$ , кДж/моль	Метод I Method I	Метод II Method II	$H_V^{exp}$ , кДж/моль	Метод I Method I	Метод II Method II	$H_V^{exp}$ , кДж/моль	Метод I Method I	Метод II Method II
$H_V^{exp}$ , kJ/mol	$H_V^{calc}$ , кДж/моль $H_V^{calc}$ , kJ/mol		$H_V^{exp}$ , kJ/mol	$H_V^{calc}$ , кДж/моль $H_V^{calc}$ , kJ/mol		$H_V^{exp}$ , kJ/mol	$H_V^{calc}$ , кДж/моль $H_V^{calc}$ , kJ/mol		
0.143	-0.34	0.03	-0.05	-0.35	0.01	-0.05	-0.41	0.01	-0.04
0.250	-0.42	0.01	-0.08	-0.47	0.00	-0.07	-0.72	-0.01	-0.07
0.397	-0.57	-0.03	-0.11	-0.54	-0.03	-0.10	-0.78	-0.04	-0.09
0.443	-0.59	-0.04	-0.12	-0.55	-0.05	-0.11	-0.66	-0.06	-0.11
0.541	-0.55	-0.06	-0.13	-0.60	-0.07	-0.13	-0.73	-0.08	-0.13
0.700	-0.37	-0.05	-0.15	-0.41	-0.06	-0.14	-0.37	-0.07	-0.14
0.842	-0.12	-0.02	-0.12	-0.47	-0.03	-0.14	-0.34	-0.04	-0.14

Таким образом, расчет молярных энтальпий парообразования бинарных систем по данным  $dP/dT$  в условиях ПЖР является более корректным для изобарических условий.

Свойства бинарных систем, образованных неассоциированными жидкостями, обычно являются линейными функциями состава или проявляют незначительные отклонения от аддитивных значений, однако энтальпии парообразования смесей  $H_V$  являются исключением [9]. Поэтому для систем, содержащих вещества, образующие комплексы молекул, должны учитываться константы ассоциации молекул в паровой фазе [40]. Анализ экспериментальных калориметрических данных для бинарных систем, содержащих низшие карбоновые кислоты, позволил авторам [40] заключить, что упрощенные методы оценки энтальпий парообразования в смесях с ассоциированными компонентами допустимы, если избыточная молярная энтальпия (теплота смешения) жидкого раствора не превышает 5% от энтальпии парообразования.

Действительно, расчетные значения  $H_V^{calc}$ , получаемые по данным  $dP/dT$  при ПЖР, являются менее точными, чем расчеты по независимым массивам экспериментальных данных, в системах, образованных компонентами, способными к образованию в растворах водородных связей: тетрагидрофуран–вода, вода–пиридин, этанол–1,4-диоксан. Применение метода II для расчетов молярных энтальпий парообразования системы бензол–циклогексан обеспечивает более точное воспроизведение экспериментальных данных  $H_V^{exp}$  по сравнению со смесями

бензол–этанол. Это можно объяснить использованием допущения об идеальном поведении паровой фазы, содержащей этанол.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены расчеты молярных энтальпий парообразования смесей азеотропных составов для 18 бинарных систем в разных условиях фазового равновесия жидкость–пар и для полного диапазона составов системы бензол–этанол при атмосферном давлении.

Строгие термодинамические методы расчета молярных энтальпий парообразования по данным ПЖР бинарных систем, даже при допущении идеального поведения паровой фазы, являются более точными по сравнению с упрощенными методиками расчета.

Проведено сравнение массивов экспериментальных и расчетных данных, полученных по термодинамическим методам I и II. Предложенный метод расчета II обеспечивает более точные результаты для 85% составов азеотропных смесей в изотермических условиях и 75% — в изобарических.

## Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта государственного задания № FSFZ-2023-0003.

## Acknowledgments

The work was financially supported by the grant of the State Assignment No. FSFZ-2023-0003.

## Вклад авторов

**Д.А. Рыжкин** — проведение расчетов, анализ и представление результатов исследования, подготовка работы к публикации.

**В.М. Раева** — формулирование целей и задач исследования, анализ результатов исследования, подготовка работы к публикации; руководство.

## Authors' contributions

**D.A. Ryzhkin** — conducting a calculating research, analysis and presentation of research results, and preparing the work for publication.

**V.M. Raeva** — formulation of research objectives and aims, analysis of results, preparing the work for publication, and leadership for the research execution.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare no conflicts of interest.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия; 1975. 583 с.
2. Black C. Importance of thermophysical data in process simulation. *Int. J. Thermophys.* 1986;7(4):987–1002. <https://doi.org/10.1007/BF00503853>
3. Sandler S.I. Thermophysical properties: What have we learned recently, and what do we still need to know? *Int. J. Thermophys.* 1994;15(6):1013–1035. <https://doi.org/10.1007/BF01458812>
4. Oscarson J.L., Rowley R.L., Wilding W.V., Izatt R.M. Industrial need for accurate thermophysical data and for reliable prediction methods. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008;92(2):465–470. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8972-0>
5. Solomonov B.N., Varfolomeev M.A., Nagrimanov R.N., Novikov V.B., Zaitsau D.H., Verevkin S.P. Solution calorimetry as a complementary tool for the determination of enthalpies of vaporization and sublimation of low volatile compounds at 298.15 K. *Thermochimica Acta.* 2014;589:164–173. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.033>
6. Yu D., Chen Z. A theoretical analysis on enthalpy of vaporization: Temperature dependence and singularity at the critical state. *Fluid Phase Equil.* 2020;516:112611. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112611>
7. Solomonov B.N., Yagofarov M.I. Compensation relationship in thermodynamics of solvation and vaporization: Features and applications. II. Hydrogen-bonded systems. *J. Mol. Liq.* 2023;372(2):121205. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121205>
8. Tyrer D. CLXXXVI. Latent heats of vaporization of mixed liquids. Part I. *J. Chem. Soc., Trans.* 1911;99:1633–1645. <https://doi.org/10.1039/CT9119901633>
9. Shivabasappa K.L., Nirguna Babu P., Jagannadha Rao Y. Enthalpy of mixing and heat of vaporization of ethyl acetate with benzene and toluene at 298.15 K and 308.15 K. *Braz. J. Chem. Eng.* 2008;25(1):167–174. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322008000100017>
10. Захаров М.К., Егоров А.В., Подметенный А.А. Разделение жидких смесей и затраты теплоты при ректификации. *Тонкие химические технологии.* 2021;16(1):7–15. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-1-7-15>
11. Pashchenko L.L., Druzhinina A.I. Enthalpy of vaporization measurements by calorimetric techniques. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018;133(2):1173–1179. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7370-0>
12. Vicencio L.A., López-Porfiri P., de la Fuente J.C. Vapour pressure and vaporisation enthalpy for two key apple odorants, ethyl butyrate and ethyl hexanoate, at pressures from (15 to 105) kPa. *J. Chem. Thermodyn.* 2020;142:105982. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105982>
13. Abdullah R.S., Solomonov B.N.. Sublimation/vaporization and solvation enthalpies of monosubstituted pyridine derivatives. *Chem. Thermodyn. Therm. Anal.* 2022;8(20):100087. <https://doi.org/10.1016/j.ctta.2022.100087>
14. Dong J.-Q., Lin R.-S., Yen W.-H. Heats of vaporization and gaseous molar heat capacities of ethanol and the binary mixture of ethanol and benzene. *Can. J. Chem.* 1988;66(4):783–790. <https://doi.org/10.1139/v88-136>
15. Tamir A. Prediction of latent heat of vaporization of multicomponent mixtures. *Fluid Phase Equil.* 1982;8(2):131–147. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(82\)80031-9](https://doi.org/10.1016/0378-3812(82)80031-9)
16. Ito T., Yamaguchi T., Akasaka R. Heat of vaporization of mixtures. *Heat Transfer Japanese Res.* 1996;25(1):12–24. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-6556\(1996\)25:1%3C12::AID-HTJ2%3E3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-6556(1996)25:1%3C12::AID-HTJ2%3E3.0.CO;2-1)
17. Marchelli G., Ingenmey J., Hollóczy O., Chaumont A., Kirchner B. Hydrogen-bonding and vaporization thermodynamics in hexafluoroisopropanol-acetone and -methanol mixtures. A Joined cluster analysis and molecular dynamic study. *ChemPhysChem.* 2022;23(1):e202100620. <https://doi.org/10.1002/cphc.202100620>
18. Swietoslowski W., Zielenkiewicz A. Vaporization enthalpy of the homologous series of binary azeotropes. *Rocz. Chem.* 1958;32:913–922.
19. Tamir A. Compilation and correlation of binary azeotropic data. *Fluid Phase Equil.* 1981;5(3–4):199–206. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(80\)80057-4](https://doi.org/10.1016/0378-3812(80)80057-4)
20. Жерин И.И. Фториды галогенов в технологии ядерного топлива. Термодинамика фазовых равновесий в системах, содержащих UF<sub>6</sub>, BrF<sub>3</sub>, IF<sub>5</sub> и HF. *Изв. Томского политехн. ун-та.* 2003;306(6):8–11.
21. Neilson E.F., White D. The heat of vaporization and solution of a binary mixture of fluorocarbons. *J. Phys. Chem.* 1959;63(9):1363–1365. <https://doi.org/10.1021/j150579a005>
22. Pandey J.D., Srivastava T., Chandra P., Prashant R., Dwivedi P.K. Estimation of cohesive forces, energy of vaporization, heat of vaporization, cohesive energy density, solubility parameter and Van der Waals constant of binary liquid mixtures using generalized hole theory. *Indian J. Chem.* 2007;46A:1605–1610.
23. Bedretdinov F., Tsvetov N., Raeva V., Chelyuskina T. Research of the properties of binary azeotropic mixtures. In: *Proc. of the 46th International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering.* Tatranské Matliare, High Tatras, Slovakia May 20–23, 2019. Bratislava; 2019. P. 171.
24. Раева В.М. Теплоты испарения бинарных смесей. *Тонкие химические технологии.* 2013;8(1):43–50.
25. Lenoir J.M., Hipkin H.G. Measured enthalpies of eight hydrocarbon fractions. *J. Chem. Eng. Data.* 1973;18(2):195–202. <https://doi.org/10.1021/je60057a026>

26. Grigoriev B., Alexandrov I., Gerasimov A. Application of multiparameter fundamental equations of state to predict the thermodynamic properties and phase equilibria of technological oil fractions. *Fuel*. 2018;215:80–89. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.022>
27. Tatar A., Barati-Harooni A., Partovi M., Najafi-Marghmaleki A., *et al.* An accurate model for predictions of vaporization enthalpies of hydrocarbons and petroleum fractions. *J. Mol. Liq.* 2016;220:192–199. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.069>
28. Balabin R.M., Syunyaev R.Z., Karpov S.A.. Molar enthalpy of vaporization of ethanol–gasoline mixtures and their colloid state. *Fuel*. 2007;86(3):323–327. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.08.008>
29. Gautam A., Kumar A.A.. Determination of important biodiesel properties based on fuel temperature correlations for application in a locomotive engine. *Fuel*. 2015;142:289–302. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.032>
30. Abernathy S.M., Brown K.R. Predicting the enthalpy of vaporization and calculating the entropy of vaporization of 87 octane gasoline using vapor pressure. *Open Access Library Journal (OALib. Journal)*. 2016;3(e2954):1–11. <http://doi.org/10.4236/oalib.1102954>
31. Akasaka R., Yamaguchi T., Ito T. Practical and direct expressions of the heat of vaporization for mixtures. *Chem. Eng. Science*. 2005;60(16):4369–4376. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.03.005>
32. Benkouider A.M., Kessas R., Guella S., Yahiaoui A., Bagui F. Estimation of the enthalpy of vaporization of organic components as a function of temperature using a new group contribution method. *J. Mol. Liq.* 2014;194:48–56. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.01.006>
33. Bolmatenkov D.N., Yagofarov M.I., Notfullin A.A., Solomonov B.N. Calculation of the vaporization enthalpies of alkylaromatic hydrocarbons as a function of temperature from their molecular structure. *Fluid Phase Equil.* 2022;554:113303. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113303>
34. Bolmatenkov D.N., Yagofarov M.I., Valiakhmetov T.F., Rodionov N.O., Solomonov B.N. Vaporization enthalpies of benzanthrone, 1-nitropyrene, and 4-methoxy-1-naphthonitrile: Prediction and experiment. *J. Chem. Thermodyn.* 2022;168:106744. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2022.106744>
35. Bolmatenkov D.N., Yagofarov M.I., Sokolov A.A., Solomonov B.N. Vaporization enthalpies of self-associated aromatic compounds at 298.15 K: A review of existing data and the features of heat capacity correction. Part I. Phenols. *Thermochimica Acta*. 2023;721:179455. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2023.179455>
36. Арутюнов Б.А., Мохаммед Ю.А. Термодинамический метод расчета теплоты парообразования бинарных смесей. *Тонкие химические технологии*. 2010;5(5):36–39.
37. Арутюнов Б.А., Мохаммед Ю.А., Аушева Е.В. Температурная зависимость теплоты парообразования чистых углеводородов и их бинарных смесей. *Тонкие химические технологии*. 2010;5(5):40–42.
38. Арутюнов Б.А., Рыгова Е.В., Раева В.М., Фролкова А.К. Методы расчета теплот парообразования углеводородов и их смесей в широком диапазоне температур. *Теор. основы хим. технологии*. 2017;51(5):595–604. <https://doi.org/10.7868/S0040357117050025>
39. Tamir A., Dragoescu C., Apelblat A., Wisniak J. Heats of vaporization and vapor–liquid equilibria in associated solutions containing formic acid, acetic acid, propionic acid and carbon tetrachloride. *Fluid Phase Equil.* 1983;10(1):9–42. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(83\)80002-8](https://doi.org/10.1016/0378-3812(83)80002-8)
40. Solomonov B.N., Yagofarov M.I., Nagrimanov R.N. Additivity of vaporization enthalpy: Group and molecular contributions exemplified by alkylaromatic compounds and their derivatives. *J. Mol. Liq.* 2021;342:117472. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117472>
41. Solomonov B.N., Yagofarov M.I. Compensation relationship in thermodynamics of solvation and vaporization: Features and applications. II. Hydrogen-bonded systems. *J. Mol. Liq.* 2023;372:121205. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121205>
42. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Алексеева М.В., Балашова И.М., Викторов А.И., Куранов Г.Л., Пиотровская Е.М., Пукинский И.Б. *Термодинамика равновесия жидкость-пар*. Л.: Химия; 1989. 344 с.
43. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. *Свойства газов и жидкостей*; пер. с англ. Л.: Химия; 1982. 592 с.
44. Уэйлес С. *Фазовые равновесия в химической технологии*: в 2-х ч.; пер. с англ. М.: Мир; 1989. Ч. 1. 304 с.
45. Раева В.М., Анисимов А.В., Рыжкин Д.А.. Расчет энтальпий парообразования системы бензол–циклогексан. *Изв. АН. Сер. хим.* 2021;(4):715–721. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3141-3>
46. Ryzhkin D.A., Raeva V.M. Calculation of vaporization enthalpies of methanol–tetrahydrofuran–acetonitrile at atmospheric pressure. In: *Proc. of the 23rd International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia*. Russia, Kazan, August 22–27, 2022. P. 298.
47. Carrero-Mantilla J., Llano-Restrepo M. Vapor–phase chemical equilibrium for the hydrogenation of benzene to cyclohexane from reaction-ensemble molecular simulation. *Fluid Phase Equil.* 2004;219(2):181–193. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.02.009>
48. Wang X., Xu W., Li Y., Wang J., He F. Phase equilibria of three binary systems containing 2,5-dimethylthiophene and 2-ethylthiophene in hydrocarbons. *Fluid Phase Equil.* 2016;409:30–36. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.09.030>
49. Chen G., Wang Q., Zhang L.-Z., Bao J., Han S.-J. Study and applications of binary and ternary azeotropes. *Thermochim. Acta*. 1995;253:295–305. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)02078-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)02078-3)

## REFERENCES

1. Karapet'yants M.Kh. *Khimicheskaya termodinamika (Chemical Thermodynamics)*. Moscow: Khimiya; 1975. 583 p. (in Russ.)
2. Black C. Importance of thermophysical data in process simulation. *Int. J. Thermophys.* 1986;7(4):987–1002. <https://doi.org/10.1007/BF00503853>
3. Sandler S.I. Thermophysical properties: What have we learned recently, and what do we still need to know? *Int. J. Thermophys.* 1994;15(6):1013–1035. <https://doi.org/10.1007/BF01458812>
4. Oscarson J.L., Rowley R.L., Wilding W.V., Izatt R.M. Industrial need for accurate thermophysical data and for reliable prediction methods. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008;92(2):465–470. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8972-0>
5. Solomonov B.N., Varfolomeev M.A., Nagrimanov R.N., Novikov V.B., Zaitsau D.H., Verevkin S.P. Solution calorimetry as a complementary tool for the determination of enthalpies of vaporization and sublimation of low volatile compounds at 298.15 K. *Thermochimica Acta*. 2014;589:164–173. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.033>

6. Yu D., Chen Z. A theoretical analysis on enthalpy of vaporization: Temperature dependence and singularity at the critical state. *Fluid Phase Equil.* 2020;516:112611. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112611>
7. Solomonov B.N., Yagofarov M.I. Compensation relationship in thermodynamics of solvation and vaporization: Features and applications. II. Hydrogen-bonded systems. *J. Mol. Liq.* 2023;372(2):121205. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121205>
8. Tyrer D. CLXXXVI. Latent heats of vaporization of mixed liquids. Part I. *J. Chem. Soc., Trans.* 1911;99:1633–1645. <https://doi.org/10.1039/CT9119901633>
9. Shivabasappa K.L., Nirguna Babu P., Jagannadha Rao Y. Enthalpy of mixing and heat of vaporization of ethyl acetate with benzene and toluene at 298.15 K and 308.15 K. *Braz. J. Chem. Eng.* 2008;25(1):167–174. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322008000100017>
10. Zakharov M.K., Egorov A.V., Podmetenny A.A. Liquid mixtures separation and heat consumption in the process of distillation. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(1):7–15 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-1-7-15>
11. Pashchenko L.L., Druzhinina A.I. Enthalpy of vaporization measurements by calorimetric techniques. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018;133(2):1173–1179. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7370-0>
12. Vicencio L.A., López-Porfiri P., de la Fuente J.C. Vapour pressure and vaporisation enthalpy for two key apple odorants, ethyl butyrate and ethyl hexanoate, at pressures from (15 to 105) kPa. *J. Chem. Thermodyn.* 2020;142:105982. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105982>
13. Abdullah R.S., Solomonov B.N.. Sublimation/vaporization and solvation enthalpies of monosubstituted pyridine derivatives. *Chem. Thermodyn. Therm. Anal.* 2022;8(20):100087. <https://doi.org/10.1016/j.cta.2022.100087>
14. Dong J.-Q., Lin R.-S., Yen W.-H. Heats of vaporization and gaseous molar heat capacities of ethanol and the binary mixture of ethanol and benzene. *Can. J. Chem.* 1988;66(4):783–790. <https://doi.org/10.1139/v88-136>
15. Tamir A. Prediction of latent heat of vaporization of multicomponent mixtures. *Fluid Phase Equil.* 1982;8(2):131–147. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(82\)80031-9](https://doi.org/10.1016/0378-3812(82)80031-9)
16. Ito T., Yamaguchi T., Akasaka R. Heat of vaporization of mixtures. *Heat Transfer Japanese Res.* 1996;25(1):12–24. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-6556\(1996\)25:1%3C12::AID-HTJ2%3E3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-6556(1996)25:1%3C12::AID-HTJ2%3E3.0.CO;2-1)
17. Marchelli G., Ingenmey J., Hollóczki O., Chaumont A., Kirchner B. Hydrogen-bonding and vaporization thermodynamics in hexafluoroisopropanol-acetone and -methanol mixtures. A Jointed cluster analysis and molecular dynamic study. *ChemPhysChem.* 2022;23(1):e202100620. <https://doi.org/10.1002/cphc.202100620>
18. Swietoslawski W., Zielenkiewicz A. Vaporization enthalpy of the homologous series of binary azeotropes. *Rocz. Chem.* 1958;32:913–922.
19. Tamir A. Compilation and correlation of binary azeotropic data. *Fluid Phase Equil.* 1981;5(3–4):199–206. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(80\)80057-4](https://doi.org/10.1016/0378-3812(80)80057-4)
20. Zherin I.I. Halogen fluorides in nuclear fuel technology. Thermodynamics of phase equilibria in systems containing UF<sub>6</sub>, BrF<sub>3</sub>, IF<sub>5</sub>, and HF. *Izvestiya Tomskogo Politeknicheskogo Universiteta = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University.* 2003;306(6):8–11 (in Russ.).
21. Neilson E.F., White D. The heat of vaporization and solution of a binary mixture of fluorocarbons. *J. Phys. Chem.* 1959;63(9):1363–1365. <https://doi.org/10.1021/j150579a005>
22. Pandey J.D., Srivastava T., Chandra P., Prashant R., Dwivedi P.K. Estimation of cohesive forces, energy of vaporization, heat of vaporization, cohesive energy density, solubility parameter and Van der Waals constant of binary liquid mixtures using generalized hole theory. *Indian J. Chem.* 2007;46A:1605–1610.
23. Bedretdinov F., Tsvetov N., Raeva V., Chelyuskina T. Research of the properties of binary biazeotropic mixtures. In: *Proc. of the 46th International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering.* Tatranské Matliare, High Tatras, Slovakia May 20–23, 2019. Bratislava; 2019. P. 171.
24. Raeva V.M. Vaporization heat of binary mixtures. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2013;8(1):43–50 (in Russ.).
25. Lenoir J.M., Hipkin H.G. Measured enthalpies of eight hydrocarbon fractions. *J. Chem. Eng. Data.* 1973;18(2):195–202. <https://doi.org/10.1021/je60057a026>
26. Grigoriev B., Alexandrov I., Gerasimov A. Application of multiparameter fundamental equations of state to predict the thermodynamic properties and phase equilibria of technological oil fractions. *Fuel.* 2018;215:80–89. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.022>
27. Tatar A., Barati-Harooni A., Partovi M., Najafi-Marghmaleki A., et al. An accurate model for predictions of vaporization enthalpies of hydrocarbons and petroleum fractions. *J. Mol. Liq.* 2016;220:192–199. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.069>
28. Balabin R.M., Syunyaev R.Z., Karpov S.A.. Molar enthalpy of vaporization of ethanol–gasoline mixtures and their colloid state. *Fuel.* 2007;86(3):323–327. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.08.008>
29. Gautam A., Kumar A.A.. Determination of important biodiesel properties based on fuel temperature correlations for application in a locomotive engine. *Fuel.* 2015;142:289–302. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.032>
30. Abernathy S.M., Brown K.R. Predicting the enthalpy of vaporization and calculating the entropy of vaporization of 87 octane gasoline using vapor pressure. *Open Access Library Journal (OALib. Journal).* 2016;3(e2954):1–11. <http://doi.org/10.4236/oalib.1102954>
31. Akasaka R., Yamaguchi T., Ito T. Practical and direct expressions of the heat of vaporization for mixtures. *Chem. Eng. Science.* 2005;60(16):4369–4376. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.03.005>
32. Benkouider A.M., Kessas R., Guella S., Yahiaoui A., Bagui F. Estimation of the enthalpy of vaporization of organic components as a function of temperature using a new group contribution method. *J. Mol. Liq.* 2014;194:48–56. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.01.006>
33. Bolmatenkov D.N., Yagofarov M.I., Notfullin A.A., Solomonov B.N. Calculation of the vaporization enthalpies of alkylaromatic hydrocarbons as a function of temperature from their molecular structure. *Fluid Phase Equil.* 2022;554:113303. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113303>
34. Bolmatenkov D.N., Yagofarov M.I., Valiakhmetov T.F., Rodionov N.O., Solomonov B.N. Vaporization enthalpies of benzanthrene, 1-nitropyrene, and 4-methoxy-1-naphthonitrile: Prediction and experiment. *J. Chem. Thermodyn.* 2022;168:106744. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2022.106744>
35. Bolmatenkov D.N., Yagofarov M.I., Sokolov A.A., Solomonov B.N. Vaporization enthalpies of self-associated aromatic compounds at 298.15 K: A review of existing data and the features of heat capacity correction. Part I. Phenols. *Thermochimica Acta.* 2023;721:179455. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2023.179455>

36. Arutionov B.A., Elsadig Y.A. Thermodynamic method of calculation of heat of steam formation for binary mixes. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2010;5(5):36–39 (in Russ.).
37. Arutionov B.A., Elsadig Y.A., Ausheva E.V. Temperature dependence of heat of vaporization of pure hydrocarbons and their binary mixtures. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2010;5(5):40–42 (in Russ.).
38. Arutyunov B.A., Rytova E.V., Raeva V.M., et al. Methods for calculating the evaporation heats of hydrocarbons and their mixtures in a wide temperature range. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017;51(5):742–751. <https://doi.org/10.1134/S0040579517050268>  
[Original Russian Text: Arutyunov B.A., Rytova E.V., Raeva V.M., Frolkova A.K. Methods for calculating the heat of vaporization of hydrocarbons and their mixtures in a wide temperature range. *Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii.* 2017;51(5):595–604 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0040357117050025>]
39. Tamir A., Dragoescu C., Apelblat A., Wisniak J. Heats of vaporization and vapor–liquid equilibria in associated solutions containing formic acid, acetic acid, propionic acid and carbon tetrachloride. *Fluid Phase Equil.* 1983;10(1):9–42. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(83\)80002-8](https://doi.org/10.1016/0378-3812(83)80002-8)
40. Solomonov B.N., Yagofarov M.I., Nagrimanov R.N. Additivity of vaporization enthalpy: Group and molecular contributions exemplified by alkylaromatic compounds and their derivatives. *J. Mol. Liq.* 2021;342:117472. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117472>
41. Solomonov B.N., Yagofarov M.I. Compensation relationship in thermodynamics of solvation and vaporization: Features and applications. II. Hydrogen-bonded systems. *J. Mol. Liq.* 2023;372:121205. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121205>
42. Morachevskii A.G., Smirnova N.A., Alekseeva M.V., Balashova I.M., Viktorov A.I., Kuranov G.L., Piotrovskaya E.M., Pukinskii I.B. *Termodinamika ravnovesiya zhidkost'–par (Thermodynamics of Liquid–Vapor Equilibrium)*. Leningrad: Khimiya; 1989. 344 p. (in Russ.).
43. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. *Svoistva gazov i zhidkosti (The Properties of Gases and Liquids)*; transl. from Engl. Leningrad: Khimiya; 1982. 592 p. (in Russ.). [Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. *The Properties of Gases and Liquids*. NY: McGraw-Hill; 1977. 710 p.]
44. Walas S.M. *Fazovye ravnovesiya v khimicheskoi tekhnologii (Phase Equilibria in Chemical Engineering)*: in 2 v.; transl. from Engl. Moscow: Mir; 1989. V. 1. 304 p. (in Russ.). [Walas S.M. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Oxford: Butterworth-Heinemann Publ., 1985. 671 p.]
45. Raeva V.M., Anisimov A.V., Ryzhkin D.A. Calculation of vaporization enthalpies of a benzene–cyclohexane system. *Russ. Chem. Bull.* 2021;70(4):715–721. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3141-3>  
[Original Russian Text: Raeva V.M., Anisimov A.V., Ryzhkin D.A. Calculation of vaporization enthalpies of a benzene–cyclohexane system. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya.* 2021;(4):715–721 (in Russ.).]
46. Ryzhkin D.A., Raeva V.M. Calculation of vaporization enthalpies of methanol–tetrahydrofuran–acetonitrile at atmospheric pressure. In: *Proc. of the 23rd International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia*. Russia, Kazan, August 22–27, 2022. P. 298.
47. Carrero-Mantilla J., Llano-Restrepo M. Vapor–phase chemical equilibrium for the hydrogenation of benzene to cyclohexane from reaction-ensemble molecular simulation. *Fluid Phase Equil.* 2004;219(2):181–193. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.02.009>
48. Wang X., Xu W., Li Y., Wang J., He F. Phase equilibria of three binary systems containing 2,5-dimethylthiophene and 2-ethylthiophene in hydrocarbons. *Fluid Phase Equil.* 2016;409:30–36. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.09.030>
49. Chen G., Wang Q., Zhang L.-Z., Bao J., Han S.-J. Study and applications of binary and ternary azeotropes. *Thermochim. Acta.* 1995;253:295–305. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)02078-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)02078-3)

## Об авторах

**Рыжкин Дмитрий Антонович**, аспирант кафедры химии и технологии основного органического синтеза, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: [dima-ryzhkin@mail.ru](mailto:dima-ryzhkin@mail.ru). Scopus Author ID 57223230408, ResearcherID AAU-6583-2021, RSCI SPIN-code 7429-1472, <https://orcid.org/0000-0001-6415-8059>

**Раева Валентина Михайловна**, к.т.н., доцент кафедры химии и технологии основного органического синтеза, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: [raevalentina1@gmail.com](mailto:raevalentina1@gmail.com). Scopus Author ID 6602836975, ResearcherID C-8812-2014, RSCI SPIN-code 5147-0319, <https://orcid.org/0000-0002-5664-4409>

## About the authors

**Dmitry A. Ryzhkin**, Postgraduate Student, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA — Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: [dima-ryzhkin@mail.ru](mailto:dima-ryzhkin@mail.ru). Scopus Author ID 57223230408, ResearcherID AAU-6583-2021, RSCI SPIN-code 7429-1472, <https://orcid.org/0000-0001-6415-8059>

**Valentina M. Raeva**, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA — Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: [raevalentina1@gmail.com](mailto:raevalentina1@gmail.com). Scopus Author ID 6602836975, ResearcherID C-8812-2014, RSCI SPIN-code 5147-0319, <https://orcid.org/0000-0002-5664-4409>

УДК 547.245; 678.4

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-293-309>

EDN ZVSAGK



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

# Использование азотсодержащих кремнийорганических соединений при создании термо- и огнестойких заливочных композиций для герметизации высоковольтной и высокочастотной аппаратуры

А.Д. Кирилин<sup>1</sup>, Л.О. Белова<sup>1</sup>, Н.А. Голуб<sup>1</sup>, М.В. Плетнева<sup>1</sup>, , Н.И. Кирилина<sup>2</sup>, Д.Е. Миронов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> МИРЭА — Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

<sup>2</sup> Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва, 105118 Россия

 Автор для переписки, e-mail: [pletneva@mirea.ru](mailto:pletneva@mirea.ru)

## Аннотация

**Цели.** Изучение возможности использования азотсодержащих кремнийорганических соединений при создании термо- и огнестойких заливочных композиций для герметизации высоковольтной и высокочастотной аппаратуры.

**Методы.** С помощью методов *N*-силоксикарбонилирования, формилирования и силилирования получены азотсодержащие кремнийорганические соединения. В работе использованы инфракрасная спектроскопия, элементный анализ, вискозиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия. Определены механические и диэлектрические свойства образцов.

**Результаты.** Получены ранее неизвестные соединения и компаунды, содержащие в составе отверждающей композиции азотсодержащие кремнийорганические продукты, изучены их физико-механические, эксплуатационные свойства, в том числе возможность использования в качестве заливочных термо- и огнестойких композиций для герметизации высоковольтной и высокочастотной аппаратуры.

**Выводы.** Показано, что впервые синтезированные азотсодержащие кремнийорганические соединения — 3-(диэтиламино)-2-[(триэтоксисилил)окси]пропил-2-метакрилат и триэтоксисилиловый эфир  $\gamma$ -триэтоксисилилпропилкарбаминовой кислоты — можно использовать в составе отверждающей системы совместно с бромсодержащими наполнителями для получения компаундов, применяемых для заливки высоковольтных и высокочастотных трансформаторов, дросселей и других элементов радиоэлектронной аппаратуры, обладающих негорючими свойствами и повышенной теплостойкостью.

## Ключевые слова

азотсодержащие кремнийорганические соединения, заливочные композиции, термо- и огнестойкие заливочные композиции, герметизация высоковольтной и высокочастотной аппаратуры

Поступила: 17.04.2023

Доработана: 06.07.2023

Принята в печать: 24.06.2024

## Для цитирования

Кирилин А.Д., Белова Л.О., Голуб Н.А., Плетнева М.В., Кирилина Н.И., Миронов Д.Е. Использование азотсодержащих кремнийорганических соединений при создании термо- и огнестойких заливочных композиций для герметизации высоковольтной и высокочастотной аппаратуры. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(4):293–309. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-293-309>

RESEARCH ARTICLE

# Using nitrogen-containing organosilicon compounds in the creation of heat- and fire-resistant filling compositions to seal high-voltage and high-frequency equipment

Alexey D. Kirilin<sup>1</sup>, Liya O. Belova<sup>1</sup>, Nataliya A. Golub<sup>1</sup>, Mariya V. Pletneva<sup>1,✉</sup>, Nadezhda I. Kirilina<sup>2</sup>, Denis E. Mironov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> MIREA — Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technology), Moscow, 119571 Russia

<sup>2</sup> State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, 105118 Russia

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

## Abstract

**Objectives.** To study the possibility of using nitrogen-containing organosilicon compounds in the creation of heat-resistant and fire-resistant casting compositions to seal high-voltage high-frequency equipment.

**Methods.** Nitrogen-containing organosilicon compounds were obtained using the *N*-siloxycarbonylation, formylation, and silylation methods. The methods used in the work were infrared spectroscopy, elemental analysis, viscometry, and differential scanning calorimetry. The mechanical and dielectric properties of the samples were determined.

**Results.** Previously unknown substances and compounds containing nitrogen-containing organosilicon products as components of the curing composition were obtained. Their physicomechanical and operational properties were examined, including the possibility of using them as filling heat-resistant and fire-resistant compositions for sealing high-voltage and high-frequency equipment.

**Conclusions.** It was shown that nitrogen-containing organosilicon compounds — 3-(diethylamino)-2-[(triethoxysilyloxy)propyl]-2-methacrylate and triethoxysilyl ester of  $\gamma$ -triethoxysilylpropyl-carbamic acid — can be used as part of a curing system together with bromine-containing fillers, in order to obtain compounds used for filling high-voltage high-frequency transformers, throttle valves, and other electronic equipment elements with non-combustible properties and increased heat resistance.

## Keywords

nitrogen-containing organosilicon compounds, filling compositions, heat-resistant and fire-resistant filling compositions, sealing high-voltage and high-frequency equipment

Submitted: 17.04.2023

Revised: 06.07.2023

Accepted: 24.06.2024

## For citation

Kirilin A.D., Belova L.O., Golub N.A., Pletneva M.V., Kirilina N.I., Mironov D.E. Using nitrogen-containing organosilicon compounds in the creation of heat- and fire-resistant filling compositions to seal high-voltage and high-frequency equipment. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(4):293–309. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-293-309>

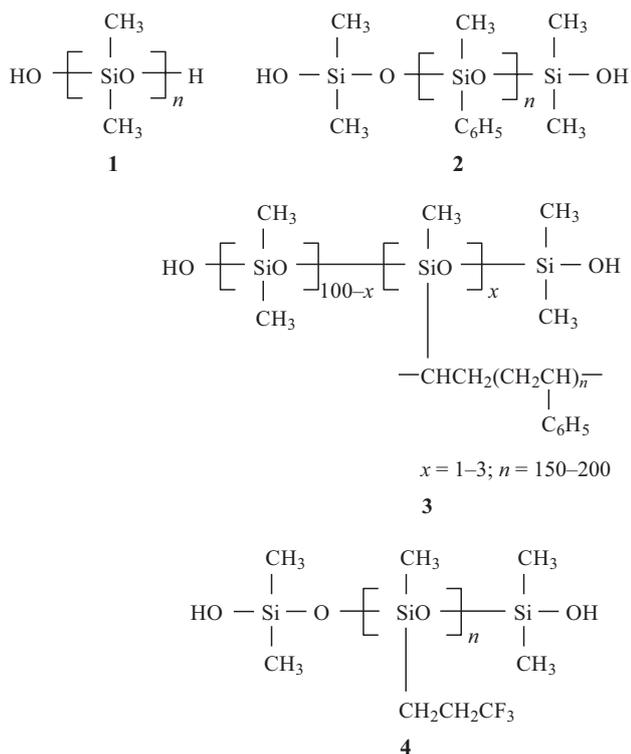
## ВВЕДЕНИЕ

Кремнийорганические герметики и компаунды на основе низкомолекулярных кремнийорганических каучуков, отверждаемых при комнатной температуре в контакте с влагой воздуха, стали активно разрабатывать во второй половине прошлого столетия. В настоящее время данные продукты находят все большее практическое применение в различных областях науки и техники; они используются в строительстве, химической и авиационной промышленности, в современных электронных и радиотехнических изделиях и бытовой химии [1–3].

Герметизирующие композиции холодного отверждения состоят из каучука, наполнителя, вулканизирующего агента и катализатора отверждения. Катализатор может сразу находиться в составе смеси (однокомпонентные композиции) или вводиться в нее непосредственно перед вулканизацией (двухкомпонентные композиции). В зависимости от назначения эти композиции выпускаются различной консистенции: пастообразной, тиксотропной или вязкотекучей [4, 5].

Основой наиболее распространенных композиций холодного отверждения являются линейные низкомолекулярные полиорганосилоксановые каучуки

с молекулярной массой от 25000 до 100000, содержащие концевые силанольные группы (схема 1) [6, 7]. Среди них наибольший практический интерес представляют: полидиметилсилоксаны **1**, полидиметилметилфенилсилоксаны **2**, привитые сополимеры  $\alpha,\omega$ -полидиметилсилоксандиола, содержащие 1–3% метилвинилсилоксановых звеньев и стирола в соотношении 1 : 150–200, **3**, а также полидиметилметилтрифторпропилсилоксаны **4**.



**Схема 1.** Некоторые линейные низкомолекулярные полиорганосилоксановые каучуки с молекулярной массой от 25000 до 100000, содержащие концевые силанольные группы

**Scheme 1.** Some linear low molecular weight organopolysiloxane rubbers with molecular weight from 25000 to 100000 containing end silanol groups

В качестве наполнителя обычно используют диоксид кремния (пирогенный или осажденный), технический углерод, кварцевый песок, либо диоксид титана пигментный [8, 9], в качестве вулканизирующего агента — органические пероксиды, дифенилгуанидин, тетраэтоксисилан, кремний- или металлоорганические соединения, имеющие в своем составе не менее трех функциональных групп [10]. В качестве катализатора отверждения обычно используют соли металлов (Sn, Pb, Ti, Cr, Zn и др.) и карбоновых кислот, чаще всего диэтилдикаприлат-, дибутилдикаприлат- и дибутилдилауринат олова [11–13]. При этом работоспособность органосилоксанов на воздухе определяется температурами 250–300°C [14–16].

Для повышения данного температурного интервала обычно используют полисилоксаны, содержащие фенильные-, трифторпропильные радикалы или чаще так называемые сверхконструкционные полимеры — блок-сополимеры лестничного строения [16, 17]. Однако, поскольку полимерные материалы горючи, то для повышения термостойкости и пожаробезопасности силиконовых композиций, как правило, применяют такие минеральные наполнители как оксиды, гидроксиды, галоиды, оксигалоиды и карбонаты металлов — Ni, Co, Al, Sn, Fe, Cr, Ti, а также силикаты циркония и кальция, алюмосиликаты и др. или органические наполнители, такие как азот-, бор-, фосфор- и галогенсодержащие органические соединения, например, меламин, фосфорсодержащие диолы и полиолы [17, 18].

Известно, что применение азосоединений в дополнение к оксидам металлов повышает термостойкость силиконовых материалов [19, 20]. При этом использование азотсодержащих кремнийорганических соединений для данных целей неизвестно. Имеется лишь сообщение об использовании  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана в качестве модификатора, повышающего адгезию силиконового и натурального каучуков к стеклу, пластикам и при низкотемпературной вулканизации каучука [21].

Поскольку одновременное сочетание термостойких и огнестойких свойств в одном материале является актуальной задачей, представлялось интересным изучить возможность использования азотсодержащих кремнийорганических соединений при создании термо- и огнестойких заливочных композиций для герметизации высоковольтной и высокочастотной аппаратуры.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основу для создания компаунда составил линейный низкомолекулярный полиорганосилоксановый каучук — стиросил — привитой сополимер  $\alpha,\omega$ -полидиметилсилоксандиола **3**, содержащий метилвинилсилоксановые звенья, и стирол с вязкостью 8.0–12.0 Па·с. В качестве вулканизирующего агента использовали смесь этилсиликата или тетраэтоксисилана с оксидом дибутиллолова или диэтилдикаприлатом олова с добавлением азотсодержащего кремнийорганического соединения (табл. 1).

Инфракрасные (ИК) спектры записаны на спектрометре Nicolet 7600 (*Thermo Fisher Scientific*, США) в вазелиновом масле или в тонком слое. Элементный анализ проведен на приборе FLASH EA 1112 (Италия). Дифференциальную сканирующую калориметрию осуществляли на дифференциальном сканирующем калориметре

DSC-822e (*Mettler Toledo*, Швейцария) при скорости нагревания 10 град/мин. Диэлектрические свойства были измерены с помощью анализатора импеданса «Novocontrol Alpha-A» (*Novocontrol Technologies*, Германия) и диэлектрической ячейки «ZGS Alpha Active Sample Cell» (*Novocontrol Technologies*, Германия) с золотыми дисковыми электродами диаметром 20 мм. Измерения были выполнены в диапазоне частот  $10^{-1}$ – $10^6$  Гц. Механические

свойства образцов были определены на универсальной испытательной машине AGS-10kNG (*Shimadzu Corporation*, Япония). Образцы для определения прочности на растяжение и удлинение при разрыве представляли собой полоски с размером рабочей части  $3 \times 20$  мм; скорость растяжения составляла 10 мм/мин. Динамическую вязкость определяли на ротационном вискозиметре Haake Viscotester C (*Thermo Electron Corporation*, США).

**Таблица 1.** Используемые азотсодержащие кремнийорганические соединения

**Table 1.** Used nitrogen-containing organosilicon compounds

Вещество Substance	Производитель, страна происхождения Manufacturer, country of origin	Ссылка на источник с методикой получения Reference to production procedure
Стиросил (низкомолекулярный полимер стиросил) Styrosil (low molecular weight polymer styrosil)	<i>НИИСК</i> <sup>1</sup> , Санкт-Петербург, Россия <i>NIISK</i> <sup>1</sup> , St. Petersburg, Russia	–
Этилсиликат (этилсиликат-40, марка А, высший сорт; этилсиликат-32) Ethyl silicate (ethyl silicate-40, grade A, premium grade; and ethyl silicate-32)	<i>Завод химических компонентов «ЭКОТЕК»</i> <sup>2</sup> , Россия <i>EKOTEK Chemical Components Plant</i> <sup>2</sup> , Russia	–
Тетраэтоксисилан (тетраэтоксисилан, марка А, 98.5%) Tetraethoxysilane (tetraethoxysilane, grade A, 98.5%)	<i>Завод химических компонентов «ЭКОТЕК»</i> , Россия <i>EKOTEK Chemical Components Plant</i> , Russia	–
Оксид дибутиллолова (дибутиллолова оксид, 98%) Dibutyltin oxide (dibutyltin oxide, 98%)	<i>Acros Organics</i> <sup>3</sup> , Бельгия <i>Acros Organics</i> <sup>3</sup> , Belgium	–
Диэтилдикаприлат олова (катализатор 230-15 — раствор диэтилдикаприлата олова в этилсиликате-32) Tin diethyl dicaprylate (catalyst 230-15 — solution of tin diethyl dicaprylate in ethyl silicate-32)	<i>Завод химических компонентов «ЭКОТЕК»</i> , Россия <i>EKOTEK Chemical Components Plant</i> , Russia	–
$\gamma$ -Аминопропилтриэтоксисилан (3-аминопропил-триэтоксисилан, 99%) $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilane (3-aminopropyltriethoxysilane, 99%)	<i>Acros Organics</i> , Бельгия <i>Acros Organics</i> , Belgium	–
Триметилсилиловый эфир диэтилкарбаминовой кислоты Diethylcarbamic acid trimethylsilyl ester	–	[22]
Глицидилметакрилат (глицидилметакрилат, 97%, стаб.) Glycidyl methacrylate (glycidyl methacrylate, 97%, stable)	<i>Acros Organics</i> , Бельгия <i>Acros Organics</i> , Belgium	–

<sup>1</sup> <https://fgupniisk.ru/>. Дата обращения 03.04.2024. / Accessed April 03, 2024.

<sup>2</sup> <https://www.eko-tec.ru/>. Дата обращения 03.04.2024. / Accessed April 03, 2024.

<sup>3</sup> <https://www.thermofisher.com/ru/ru/home/chemicals/acros-organics.html>. Дата обращения 03.04.2024. / Accessed April 03, 2024.

Таблица 1. Продолжение

Table 1. Continued

Вещество Substance	Производитель, страна происхождения Manufacturer, country of origin	Ссылка на источник с методикой получения Reference to production procedure
Триэтоксисилан (триэтоксисилан, 95%) Triethoxysilane (triethoxysilane, 95%)	<i>Acros Organics</i> , Бельгия <i>Acros Organics</i> , Belgium	–
Триэтоксисилиловый эфир диэтилкарбаминовой кислоты Diethylcarbamic acid triethoxysilyl ester	–	Диссертация Л.О. Беловой <sup>4</sup> Diss. Dr. Sci. (Chem.) of L.O. Belova <sup>4</sup>
Метилформиат (метилформиат, 97%) Methyl formate (methyl formate, 97%)	<i>Acros Organics</i> , Бельгия <i>Acros Organics</i> , Belgium	–

Все исходные соединения перед употреблением тщательно осушали и очищали перегонкой. Синтетические операции, выделение и отбор проб для анализа соединений проводили

в атмосфере сухого азота. Химические формулы, названия и шифры используемых азотсодержащих кремнийорганических соединений приведены в табл. 2.

Таблица 2. Используемые азотсодержащие кремнийорганические соединения

Table 2. Used nitrogen-containing organosilicon compounds

Химическая формула Chemical formula	Название Name	Шифр Code
$(\text{EtO})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{O})\text{O}$	2,2-Диэтокси-1,6,2-оксаазасилепан-7-он 2,2-Diethoxy-1,6,2-oxaazasilepan-7-one	Продукт 111-269 Product 111-269
$(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{O})\text{H}$	$\gamma$ -(Триэтоксисилилпропил)-формамид $\gamma$ -(Triethoxysilylpropyl)-formamide	Продукт 111-300 Product 111-300
$(\text{EtO})_3\text{SiOCH}_2\text{CH}(\text{NEt}_2)\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$	2-(Диэтиламино)-3-[(триэтоксисилил)окси]пропил-2-метакрилат 2-(Diethylamino)-3-[(triethoxysilyl)oxy]propyl-2-methacrylate	ЭСАМ ESAM
$(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{O})\text{OSi}(\text{OEt})_3$	Триэтоксисилиловый эфир $\gamma$ -триэтоксисилилпропил-карбаминовой кислоты Triethoxysilyl ester of $\gamma$ -triethoxysilylpropyl-carbamic acid	ОСУ OSU

**2,2-Диэтокси-1,6,2-оксаазасилепан-7-он (продукт 111-269).** Смесь 15 г (0.07 моль)  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана и 12.83 г (0.07 моль) триметилсилилового эфира диэтилкарбаминовой кислоты нагревали, используя головку полной конденсации, до прекращения выделения диэтиламина и этокси-триметилсилана. Вакуумированием выделяли 14.9 г (97%) продукта 111-269 в виде вязкого

маслообразного вещества, коэффициент преломления  $n_D^{20}$  1.4459. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1690 (C=O); 3310 (N–H). Найдено, %: С 43.81; Н 7.82; N 6.39.  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_4\text{NSi}$ . Вычислено С 47.96; Н 9.77; N 7.99. В диссертации О.В. Беловой<sup>4</sup>:  $n_D^{20}$  1.4459. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1680 (C=O); 3310 (N–H).

**3-(Диэтиламино)-2-[(триэтоксисилил)окси]-пропил-2-метакрилат (ЭСАМ).** К 8.1 г (0.057 моль)

<sup>4</sup> Белова Л.О. *Новые подходы к синтезу и применению диазотсодержащих кремнийорганических соединений*: дис. ... д-ра хим. наук. М.: 2011. 283 с. [Belova L.O. *New approaches to the synthesis and application of diazot-containing organosilicon compounds*: Diss. Dr. Sci. (Chem.). Moscow: 2011. 283 p. (in Russ.).]

глицидилметакрилата медленно добавляли 15.9 г (0.057 моль) триэтоксисилового эфира диэтилкарбаминовой кислоты, перемешивали при температуре 55°C в течение 6 ч. Вакуумированием при 1 мм рт. ст. в течение 1 ч выделяли 17.22 г (80%) ЭСАМ в виде неперегоняющейся жидкости,  $n_D^{20}$  1.4255. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1690 (C=O); 1640 (C=C). Найдено, %: С 54.15; Н 9.45; N 3.91.  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{O}_6\text{NSi}$ . Вычислено С 54.08; Н 9.34; N 3.70.

**Триэтоксисиловый эфир  $\gamma$ -триэтоксисилилпропилкарбаминовой кислоты (ОСУ).** Смесь 141.6 г (0.64 моль)  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана и 105 г (0.64 моль) триэтоксисилана нагревали до 45°C и при перемешивании пропускали диоксид углерода в течение 12 ч. Вакуумированием при 1 мм рт. ст. в течение 1 ч получили 245.5 г (96%) ОСУ в виде неперегоняющейся жидкости,  $n_D^{20}$  1.4244. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1690 (C=O); 3340 (N-H). Найдено, %: С 44.85; Н 8.85; N 3.31.  $\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{O}_8\text{NSi}_2$ . Вычислено С 44.94; Н 8.7; N 3.27.

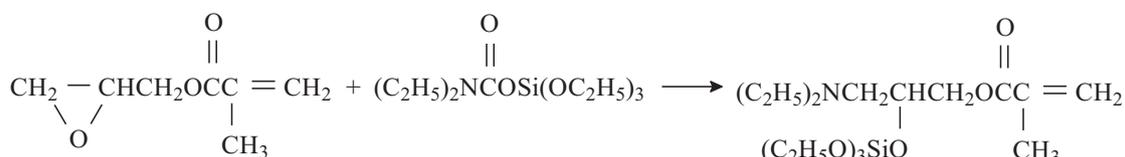
**$\gamma$ -Триэтоксисилилпропил)формамид (продукт 111-300).** В колбу, снабженную термометром и головкой от ректификационной колонки, помещали 23.4 г (0.11 моль)  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана и 6.6 г (0.11 моль) метилформиата, нагревали и после отбора выделяющегося метилового спирта перегонкой куба выделяли 23.84 г (86.9%) продукта 111-300, температура кипения 146–147°C (2 мм рт. ст.),

$n_D^{20}$  1.4390. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1680 (C=O); 3310 (N-H). Найдено, %: С 48.07; Н 9.30; N 5.40.  $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{NSi}$ . Вычислено С 48.16; Н 9.31; N 5.61.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

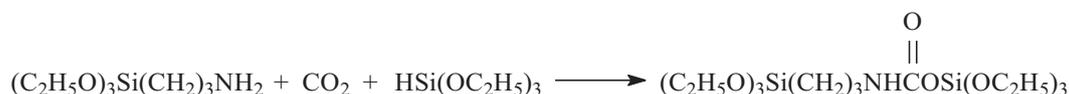
Ранее нами проводились исследования возможности использования азотсодержащих кремнийорганических соединений в качестве катализаторов отверждения силиконовых каучуков [24, 25]. Получаемые покрытия обладали морозостойкостью, высокими диэлектрическими свойствами, повышенной механической и электрической прочностью, адгезией, однако оказались горючими, что не всегда позволяло их использовать, особенно для электроизоляции силовой и радиоаппаратуры.

Продолжая эти исследования, сначала в качестве отвердителя применяли продукт 111-269 (2,2-диэтоксид-1,6,2-оксаазасилепан-7-он) и этилсиликат-40, хорошо себя зарекомендовавшие ранее, а затем использовали ряд других впервые синтезированных азотсодержащих кремнийорганических соединений (табл. 1). ЭСАМ был синтезирован с использованием триэтоксисилового эфира диэтилкарбаминовой кислоты (схема 2). ОСУ был получен по реакции *N*-силоксикарбонилирования (схема 3), а продукт 111-300 — по реакции формилирования (схема 4).



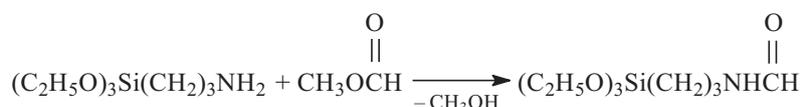
**Схема 2.** Получение 3-(диэтиламино)-2-[(триэтоксисилил)окси]пропил-2-метакрилата (ЭСАМ) с помощью триэтоксисилового эфира диэтилкарбаминовой кислоты

**Scheme 2.** Preparation of 3-(diethylamino)-2-[(triethoxysilyl)oxy]propyl-2-methacrylate (ESAM) using triethoxysidyl ester of diethylcarbamic acid



**Схема 3.** Получение триэтоксисилового эфира  $\gamma$ -триэтоксисилилпропилкарбаминовой кислоты (ОСУ) по реакции *N*-силоксикарбонилирования

**Scheme 3.** Preparation of triethoxysilyl ester of  $\gamma$ -triethoxysilylpropylcarbamic acid (OSU) by *N*-siloxycarbonylation



**Схема 4.** Получение  $\gamma$ -(триэтоксисилилпропил)формамида (продукт 111-300) по реакции формилирования

**Scheme 4.** Preparation of  $\gamma$ -(triethoxysilylpropyl)formamide (product 111-300) by formylation

В качестве наполнителей использовали два состава — смесь, содержащую аэросил (наполнитель на основе гексабромбензола (ГБ), его состав приведен в табл. 3), и смесь без аэросила (наполнитель на

основе декабромдифенилоксида (ДБ), состав приведен в табл. 4). Результаты испытаний композиций при использовании различных вулканизирующих агентов и наполнителей представлены в табл. 5–11.

**Таблица 3.** Состав используемого наполнителя на основе гексабромбензола (наполнитель ГБ)

**Table 3.** Composition of the filler based on hexabromobenzene (GB filler)

Вещество Substance	Массовые части Weight parts
Гексабромбензол Hexabromobenzene	49.5
Меламин Melamine	30.0
Гидроокись алюминия «ч.» Aluminum hydroxide (pure)	14.0
Карбонат кальция Calcium carbonate	6.0
Аэросил 200 Aerosil 200	0.5

**Таблица 4.** Состав используемого наполнителя на основе декабромдифенилоксида (наполнитель ДБ)

**Table 4.** Composition of the filler based on decabromodiphenyl oxide (DB filler)

Вещество Substance	Массовые части Weight parts
Декабромдифенилоксид Decabromodiphenyl oxide	47.8
Меламин Melamine	31.4
Гидроокись алюминия «ч.» Aluminum hydroxide (pure)	14.8
Карбонат кальция Calcium carbonate	6.0

**Таблица 5.** Влияние вида наполнителя и степени его наполнения на вязкость каучука, физико-механические свойства вулканизата и способность к самозатуханию. Отвердитель, весовая часть (в.ч.): этилсиликат-40, 2.6; оксид дибутиллолова, 0.025

**Table 5.** Influence of the type of filler and the degree of its filling on the viscosity of rubber, the physical and mechanical properties of the vulcanizate, and the ability to self-extinguish. Hardener, weight parts (wt.p.): ethyl silicate-40, 2.6; dibutyltin oxide, 0.025

Параметр Parameter	Значение Value								
Стиросил (9.0 Па·с), в.ч. Stirosil (9.0 Pa·s), wt.p.	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Наполнитель ДБ, в.ч. DB filler, wt.p.	–	30	–	40	–	50	–	60	–
Наполнитель ГБ, в.ч. GB filler, wt.p.	–	–	30	–	40	–	50	–	60
Динамическая вязкость, Па·с Dynamic viscosity, Pa·s	9.0	13.5	16.6	18.3	21.5	28.3	33.0	35.0	38.0
Жизнеспособность при 20°C, мин Viability at 20°C, min	>120	40	40	40	40	40	40	30	30
Предел прочности при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	2.45	2.55	1.86	2.45	2.06	1.18	0.98	2.45	2.06
Относительное удлинение, % Relative elongation, %	120	110	100	85	120	85	110	105	80

Таблица 5. Продолжение

Table 5. Continued

Параметр Parameter	Значение Value								
Модуль сжатия при 20°C, МПа Compression module at 20°C, MPa	2.94	–	–	2.45	–	2.84	–	3.14	–
Температура кристаллизации, °C Crystallization temperature, °C	–60	–	–	–60	–	–60	–	–60	–
Диэлектрическая проницаемость на частоте 10 <sup>3</sup> Гц, при 20°C Dielectric constant on frequency 10 <sup>3</sup> Hz, at 20°C	3.2	–	–	3.2	–	3.4	–	3.5	–
tg δ* на частоте 10 <sup>3</sup> Гц, при 20°C tg δ* at 10 <sup>3</sup> Hz, 20°C	0.002	–	–	0.0051	–	0.0087	–	0.0073	–
Самозатухание, с Self-extinguishing, s	–	2	2	1.6	1.5	1.5	1.5	1.5	2
Электрическая прочность, кВ/мм Electrical strength, kV/mm	35	–	–	40	–	38	–	33	–

\*tg δ — тангенс угла диэлектрических потерь, определяется как отношение активной составляющей тока утечки через изоляцию к его реактивной составляющей

\*tg δ (dielectric loss tangent) is defined as the ratio of the active component of the leakage current through the insulation to its reactive component

Таблица 6. Влияние отверждающей системы на технологические и физико-механические свойства компаунда.

Отвердитель (2 в.ч. — 100%): тетраэтоксисилан — 80%; продукт 111-269 — 20%; диэтилдикаприлат олова — 0.02%

Table 6. Influence of the curing system on the technological and physicochemical properties of the compound. Hardener (2 wt.p. — 100%): tetraethoxysilane — 80%; product 111-269 — 20%; tin diethylcaprylate — 0.02%

Параметр Parameter	Значение Value	Параметр Parameter	Значение Value
Стиросил (3.3–9.0 Па·с), в.ч. Stirosil (3.3–9.0 Pa·s), wt.p.	100	Время отверждения при 20°C, сутки Curing time at 20°C, day	1–2
Наполнитель ДБ, в.ч. DB filler, wt.p.	–	Температура кристаллизации, °C Crystallization temperature, °C	–60
Наполнитель ГБ, в.ч. GB filler, wt.p.	–	Диэлектрическая проницаемость на частоте 10 <sup>3</sup> Гц, при 20°C Dielectric constant at 10 <sup>3</sup> Hz, 20°C	3.6
Динамическая вязкость, Па·с Dynamic viscosity, Pa·s	8–9	tg δ на частоте 10 <sup>3</sup> Гц, при 20°C tg δ at 10 <sup>3</sup> Hz, 20°C	0.002
Жизнеспособность при 20°C, мин Viability at 20°C, min	120	Самозатухание, с Self-extinguishing, s	–
Предел прочности при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	1–2.7	Электрическая прочность, кВ/мм Electrical strength, kV/mm	24–30
Относительное удлинение, % Relative elongation, %	70–210	Теплостойкость, °C Heat resistance, °C	150
Модуль сжатия при 20°C, МПа Compression module at 20°C, MPa	1.96–2.94		

**Таблица 7.** Влияние отверждающей системы на технологические и физико-механические свойства компаунда. Отвердитель, 2 в.ч.: тетраэтоксисилан — 80%; ЭСАМ — 20%; диэтилдикаприлат олова — 0.02%**Table 7.** Influence of the curing system on the technological and physicochemical properties of the compound. Hardener, 2 wt.p.: tetraethoxysilane — 80%; ESAM — 20%; tin diethyldicaprylate — 0.02%

Параметр Parameter	Значение Value				
Стиросил (3.3–9.0 Па·с), в.ч. Stirosil (3.3–9.0 Pa·s), wt.p.	100	100	100	100	100
Наполнитель ДБ, в.ч. DB filler, wt.p.	–	–	40	50	60
Наполнитель ГБ, в.ч. GB filler, wt.p.	–	30	–	–	–
Динамическая вязкость, Па·с Dynamic viscosity, Pa·s	9.0	16.6	18.3	28.3	35.0
Жизнеспособность при 20°C, мин Viability at 20°C, min	120	120	120	90	90
Предел прочности при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	2.16	1.96	2.26	2.35	2.06
Относительное удлинение, % Relative elongation, %	113	100	120	90	90
Модуль сжатия при 20°C, МПа Compression module at 20°C, MPa	2.75	3.14	2.75	2.65	3.04
Время отверждения при 20°C, сутки Curing time at 20°C, day	1	1	1	1	1
Температура кристаллизации, °C Crystallization temperature, °C	–60	–60	–60	–60	–60
Диэлектрическая проницаемость на частоте 10 <sup>3</sup> Гц, при 20°C Dielectric constant at 10 <sup>3</sup> Hz, 20°C	3.2	3.2	3.3	3.4	3.5
tg δ на частоте 10 <sup>3</sup> Гц, при 20°C tg δ at 10 <sup>3</sup> Hz, 20°C	0.0018	0.0039	0.0047	0.0104	0.0072
Самозатухание, с Self-extinguishing, s	–	2	2	1	1.6
Электрическая прочность, кВ/мм Electrical strength, kV/mm	27	30	30	–	40
Теплостойкость, °C Heat resistance, °C	150	–	–	–	–

**Таблица 8.** Влияние отверждающей системы на технологические и физико-механические свойства компаунда. Отвердитель, 2 в.ч.: ЭСАМ — 20%; диэтилдикаприлат олова — 0.03%**Table 8.** Influence of the curing system on the technological and physicochemical properties of the compound. Hardener, 2 wt.p.: ESAM — 20%; tin diethyldicaprylate — 0.03%

Параметр Parameter	Значение Value				
Стиросил (3.3–9.0 Па·с), в.ч. Stirosil (3.3–9.0 Pa·s), wt.p.	100	100	100	100	100
Наполнитель ДБ, в.ч. DB filler, wt.p.	–	–	40	50	60

Таблица 8. Продолжение

Table 8. Continued

Параметр Parameter	Значение Value				
Наполнитель ГБ, в.ч. GB filler, wt.p.	–	30	–	–	–
Динамическая вязкость, Па·с Dynamic viscosity, Pa·s	9.0	16.6	18.3	28.3	35.0
Жизнеспособность при 20°C, мин Viability at 20°C, min	120	90	90	90	60
Предел прочности при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	1.27	1.37	1.47	1.47	1.47
Относительное удлинение, % Relative elongation, %	250	150	180	170	130
Модуль сжатия при 20°C, МПа Compression module at 20°C, MPa	2.16	2.16	2.45	2.75	2.84
Время отверждения при 20°C, сутки Curing time at 20°C, day	1–2	1	1	1	1
Температура кристаллизации, °C Crystallization temperature, °C	–60	–60	–60	–60	–60
Диэлектрическая проницаемость на частоте 10 <sup>3</sup> Гц, при 20°C Dielectric constant at 10 <sup>3</sup> Hz, 20°C	–	3.2	3.3	3.4	3.4
tg δ на частоте 10 <sup>3</sup> Гц, при 20°C tg δ at 10 <sup>3</sup> Hz, 20°C	–	0.0052	0.0053	0.0074	0.0083
Самозатухание, с Self-extinguishing, s	–	–	2	–	–
Электрическая прочность, кВ/мм Electrical strength, kV/mm	–	–	36	–	–

Таблица 9. Влияние отверждающей системы на технологические и физико-механические свойства компаунда. Отвердитель, 2–3 в.ч.: продукт 111-300 — 100%; диэтилдикаприлат олова — 0.02%

Table 9. Influence of the curing system on the technological and physicochemical properties of the compound. Hardener, 2–3 wt.p.: product 111-300 — 100%; tin diethyldicaprylate — 0.02%

Параметр Parameter	Значение Value			Параметр Parameter	Значение Value		
Стиросил (3.3–9.0 Па·с), в.ч. Stirosil (3.3–9.0 Pa·s), wt.p.	100	100	100	Предел прочности при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	2.55	–	2.35
Наполнитель ДБ, в.ч. DB filler, wt.p.	40	50	60	Относительное удлинение, % Relative elongation, %	90	–	80
Динамическая вязкость, Па·с Dynamic viscosity, Pa·s	18.3	28.3	35.0	Модуль сжатия при 20°C, МПа Compression module at 20°C, MPa	2.45–3.43	2.45–2.94	2.55–2.84
Жизнеспособность при 20°C, мин Viability at 20°C, min	40	40	30				

Таблица 9. Продолжение

Table 9. Continued

Параметр Parameter	Значение Value		
	Время отверждения при 20°C, сутки Curing time at 20°C, day	1	1
Температура кристаллизации, °C Crystallization temperature, °C	-60	-60	-60
Диэлектрическая проницаемость на частоте 10 <sup>3</sup> Гц, при 20°C Dielectric constant at 10 <sup>3</sup> Hz, 20°C	3.4	–	3.5

Параметр Parameter	Значение Value		
	tg δ на частоте 10 <sup>3</sup> Гц, при 20°C tg δ at 10 <sup>3</sup> Hz, 20°C	0.0050	–
Самозатухание, с Self-extinguishing, s	1	2	2
Электрическая прочность, кВ/мм Electrical strength, kV/mm	36	–	–
Теплостойкость, °C Heat resistance, °C	180	–	–

Таблица 10. Влияние отверждающей системы на технологические и физико-механические свойства компаунда. Отвердитель, 2 в.ч.: тетраэтоксисилан — 80%; ЭСАМ — 20%; диэтилдикаприлат олова — 0.02%

Table 10. Influence of the curing system on the technological and physicochemical properties of the compound. Hardener, 2 wt.p: tetraethoxysilane — 80%; ESAM — 20%; tin diethyldicaprylate — 0.02%

Параметр Parameter	Значение Value		
	Стиросил (3.3–9.0 Па·с), в.ч. Stirosil (3.3–9.0 Pa·s), wt.p.	100	100
Наполнитель ДБ, в.ч. DB filler, wt.p.	–	40	40
Наполнитель ГБ, в.ч. GB filler, wt.p.	30	–	–
Динамическая вязкость, Па·с Dynamic viscosity, Pa·s	16.6	18.3	18.3
Жизнеспособность при 20°C, мин Viability at 20°C, min	120	120	0.5
Предел прочности при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	2.35	2.35	–
Относительное удлинение, % Relative elongation, %	100	120	–
Модуль сжатия при 20°C, МПа Compression module at 20°C, MPa	2.84	3.24	2.55–2.84

Параметр Parameter	Значение Value		
	Время отверждения при 20°C, сутки Curing time at 20°C, day	1	1
Температура кристаллизации, °C Crystallization temperature, °C	-60	-60	-60
Диэлектрическая проницаемость на частоте 10 <sup>3</sup> Гц, при 20°C Dielectric constant at 10 <sup>3</sup> Hz, 20°C	–	3.2	–
tg δ на частоте 10 <sup>3</sup> Гц, при 20°C tg δ at 10 <sup>3</sup> Hz, 20°C	–	0.006	–
Самозатухание, с Self-extinguishing, s	2	1–2	–
Электрическая прочность, кВ/мм Electrical strength, kV/mm	–	32	–
Теплостойкость, °C Heat resistance, °C	170	176	130

\*3–4 в.ч. — 100%: тетраэтоксисилан — 80%; ЭСАМ — 20%; содержание диэтилдикаприлата олова — 0.02%.

\*3–4 wt.p. — 100%: tetraethoxysilane — 80%; ESAM — 20%; tin diethyldicaprylate — 0.02%.

**Таблица 11.** Влияние отверждающей системы на технологические и физико-механические свойства компаунда. Отвердитель, 2–3 в.ч.: ОСУ — 100%; диэтилдикаприлат олова — 0.02%

**Table 11.** Influence of the curing system on the technological and physicochemical properties of the compound. Hardener, 2–3 wt.p.: OSU — 100%; tin diethyldicaprylate — 0.02%

Параметр Parameter	Значение Value		
Стиросил (3.3–9.0 Па·с), в.ч. Stirosil (3.3–9.0 Pa·s), wt.p.	100	100	100
Наполнитель ДБ, в.ч. DB filler, wt.p.	–	40	40
Наполнитель ГБ, в.ч. GB filler, wt.p.	30	–	–
Динамическая вязкость, Па·с Dynamic viscosity, Pa·s	17.5	18.3	18.3
Жизнеспособность при 20°C, мин Viability at 20°C, min	90	90	90
Предел прочности при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	2.45	2.75	2.75
Относительное удлинение, % Relative elongation, %	170	210	210
Модуль сжатия при 20°C, МПа Compression module at 20°C, MPa	3.63	3.92	3.92

Параметр Parameter	Значение Value		
Время отверждения при 20°C, сутки Curing time at 20°C, day	1	1	1
Температура кристаллизации, °C Crystallization temperature, °C	–60	–60	–60
Диэлектрическая проницаемость на частоте 10 <sup>3</sup> Гц, при 20°C Dielectric constant at 10 <sup>3</sup> Hz, 20°C	3.2	3.2	3.2
tg δ на частоте 10 <sup>3</sup> Гц, при 20°C tg δ at 10 <sup>3</sup> Hz, 20°C	0.0006	0.0007	0.0007
Самозатухание, с Self-extinguishing, s	0.7	0.5	0.5
Электрическая прочность, кВ/мм Electrical strength, kV/mm	31	35	35
Теплостойкость, °C Heat resistance, °C	180	190	190

**Таблица 12.** Влияние отверждающей системы [ЭСАМ + диэтилдикаприлат олова] на свойства вулканизатов каучука

**Table 12.** Effect of the curing system [ESAM + tin diethyldicaprylate] on the properties of rubber vulcanizates

Параметр Parameter	Значение Value						
ЭСАМ ESAM	3 в.ч. 3 wt.p.						
Диэтилдикаприлат олова, в.ч. Tin diethyldicaprylate, wt.p.	0.164	0.02	0.016	0.005	0.004	0.003	0.002
Стиросил (9.0 Па·с), в.ч. Stirosil (9.0 Pa·s), wt.p.	60	60	60	60	60	60	60
Наполнитель ДБ, в.ч. DB filler, wt.p.	40	40	40	40	40	40	40
Жизнеспособность при 20°C, мин Viability at 20°C, min	Нет No	<10	30	60	90	90	120
Время отверждения при 20°C, сутки Curing time at 20°C, day	0.33	0.5	1	<24	<24	24	24

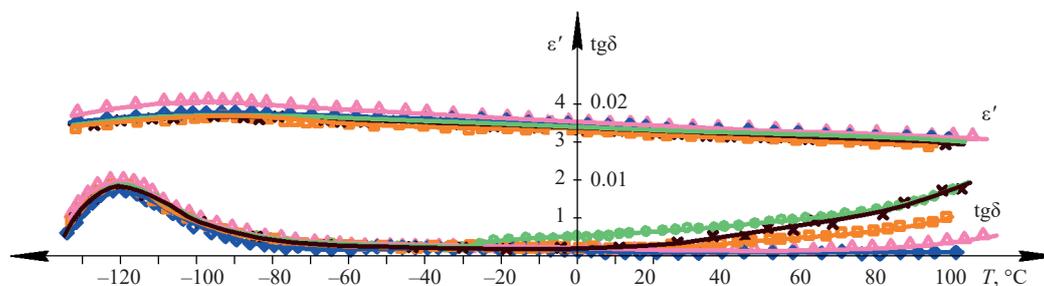
**Таблица 13.** Влияние отверждающей системы [ЭСАМ + диэтилдикаприлат олова на свойства вулканизатов каучука]**Table 13.** Influence of the curing system [ESAM + tin diethyldicaprylate on the properties of rubber vulcanizates]

Параметр Parameter	Значение Value			
Диэтилдикаприлат олова, в.ч. Tin diethyldicaprylate, wt.p.	0.003			
ЭСАМ, в.ч. ESAM, wt.p.	2	3	5	8
Стиросил (9.0 Па·с), в.ч. Stirosil (9.0 Pa·s), wt.p.	60	60	60	60
Наполнитель ДБ, в.ч. DB filler, wt.p.	40	40	40	40
Жизнеспособность при 20°C, мин Viability at 20°C, min	120	90	90	60
Предел прочности при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	1.67	1.47	1.47	–
Относительное удлинение, % Relative elongation, %	160	185	180	–
Время отверждения при 20°C, сутки Curing time at 20°C, day	48	24	24	48

Из представленных результатов (табл. 5–11) видно, что самозатухание (т.е. время затухания после выноса из пламени, с) наполненных композиций, независимо от количества используемого наполнителя (30–60 в.ч.), достигала величины 1–2 с, при этом одновременно повышалась их теплостойкость от 150 до 180°C.

Полученные данные (табл. 5–11) по пределу прочности, относительному удлинению и модулю сжатия показывают, что введение наполнителя практически не оказывает влияния на механические свойства полимера, так же как и на температуру кристаллизации композиций. Кроме того, видно, что наполнитель ГБ по сравнению с наполнителем ДБ в большей степени повышает вязкость полимерной системы (по-видимому, вследствие наличия аэросила), а степень наполнения значительно влияет на повышение вязкости. Например, при вязкости исходного каучука 9.0 Па·с введение 40 в.ч. наполнителя увеличивает ее значение примерно в два раза, а при использовании 60 в.ч. наполнителя вязкость становится равной 35.0 Па·с. Постоянное значение температуры кристаллизации композиций, по-видимому, можно объяснить инертностью наполнителей по отношению к стиросилу.

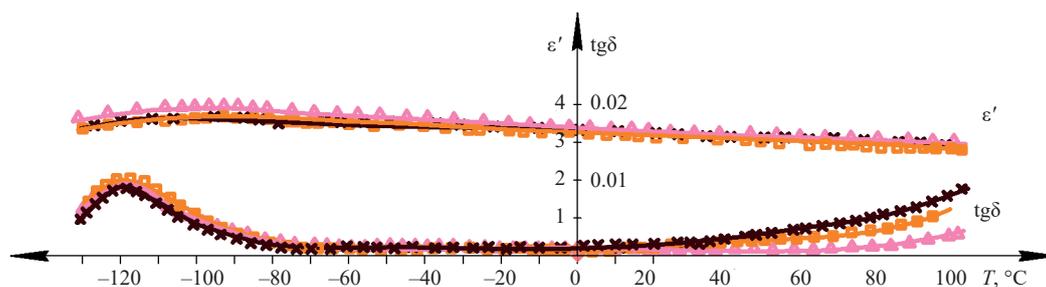
При изучении диэлектрических свойств полученных композиций, характеризующих поведение материала в электрическом поле, были подробно рассмотрены диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon'$ ), диэлектрические потери ( $\text{tg}\delta$ ) и электрическая прочность ( $E_{\text{пр}}$ ), поскольку они зависят от условий эксплуатации компаунда и тесно связаны с химическим составом, структурой и строением макроцепи. Из полученных результатов видно, что в диапазоне температур от  $-90$  до  $-130^\circ\text{C}$  (при частоте 1000 Гц) наблюдается широкий несимметричный максимум дипольно-сегментальных потерь (рис. 1). Асимметрия максимума  $\text{tg}\delta$  связана, по-видимому, с влиянием надмолекулярной организации на электрические свойства полимера. Это влияние обычно особенно четко проявляется для кристаллизующихся полимеров, что мы и наблюдаем для данной композиции. В интервале же температур от  $-90$  до  $+100^\circ\text{C}$  значение тангенса угла диэлектрических потерь сохраняется практически неизменным и составляет порядка 0.005, что позволяет рекомендовать его

**Рис. 1.** Температурная зависимость  $\text{tg}\delta$  и  $\epsilon'$  на частоте 1000 Гц от типа отвердителя. Отвердители:

●●● этилсиликат 40 + оксид дибутиллолова; xxx продукт 111-300; ▲▲▲ тетраэтоксисилан + ЭСАМ; ○○○ ОСУ; \*\*\* ЭСАМ

**Fig. 1.** Temperature dependence of  $\text{tg}\delta$  and  $\epsilon'$  on the type of hardener at a frequency of 1000 Hz. Hardener:

●●● ethyl silicate 40 + dibutyltin oxide; xxx product 111-300; ▲▲▲ tetraethoxysilane + ESAM; ○○○ OSU; \*\*\* ESAM



**Рис. 2.** Температурная зависимость  $\text{tg}\delta$  и  $\epsilon'$  на частоте 1000 Гц от количества отвердителя ЭСАМ: ●●● 2; xxx 3; ▲▲▲ 5 в.ч. отвердителя на 100 в.ч. полимера

**Fig. 2.** Temperature dependence of  $\text{tg}\delta$  and  $\epsilon'$  on the amount of hardener ESAM at a frequency of 1000 Hz: ●●● 2; xxx 3; and ▲▲▲ 5 wt.p. hardener per 100 wt.p. polymer

применение при высоких частотах в данном интервале температур.

Влияние марки и количества отвердителя на величину тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 2) проявляется как в области положительных температур (с увеличением количества отвердителя несколько возрастают потери, поскольку увеличивается количество полярной составляющей), так и в области отрицательных температур (наблюдается колебание величин  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  и спектра времени релаксации, что, по-видимому, связано с влиянием функциональных групп на молекулярную подвижность).

Однако наблюдаемые различия в зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  от температуры настолько малы, что для практического использования компаунда ими можно пренебречь. В то же время диэлектрические свойства наполненных композиций несколько изменяются — величина  $\text{tg}\delta$  возрастает. У композиций, содержащих до 40 в.ч. наполнителя она не превышает 0.005, а при большей степени наполнения величина  $\text{tg}\delta$  возрастает до 0.01, что превышает допустимую для высоковольтного и высокочастотного диэлектрика величину.

Таким образом, компаунд с использованием азотсодержащих кремнийорганических соединений в составе отверждающей системы после введения наполнителей сохраняет высокие диэлектрические свойства, повышенную электрическую и механическую прочность и морозостойкость, характерные для высоковольтных и высокочастотных компаундов, и в то же время приобретает негорючие свойства с одновременным повышением теплостойкости.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что использование доступных в синтетическом плане азотсодержащих кремнийорганических соединений—3-(диэтиламино)-2-[(триэтоксисил)-

окси]пропил-2-метакрилата и триэтоксисилового эфира  $\gamma$ -триэтоксисилпропилкарбаминовой кислоты — в составе отверждающей системы совместно с бромсодержащими наполнителями позволяет получать компаунды для заливки высоковольтных и высокочастотных трансформаторов, дросселей и других элементов радиоэлектронной аппаратуры, обладающих негорючими свойствами, с одновременным повышением теплостойкости.

Исследованы физико-механические и диэлектрические свойства самозатухающего кремнийорганического компаунда, показывающие, что он технологичен, имеет высокий показатель огнестойкости (не более 10 с), повышенную теплостойкость (до 180°C), сохраняет высокие диэлектрические свойства ( $\text{tg}\delta$  не более 0.005) и электрическую прочность (не менее 25 кВ/мм), хорошие механические свойства (прочность при разрыве не менее 1.5 МПа) при высокой эластичности (относительное удлинение не менее 140%).

## Вклад авторов

**А.Д. Кирилин** — идея исследования, общее руководство.

**Л.О. Белова, Н.И. Кирилина** — написание текста статьи, анализ полученных результатов.

**Н.А. Голуб, М.В. Плетнева** — выполнение экспериментов, научное редактирование.

**Д.Е. Миронов** — выполнение экспериментов.

## Authors' contributions

**A.D. Kirilin** — idea of the study and general management.

**L.O. Belova, N.I. Kirilina** — the analysis of the obtained results and writing the text of the article.

**N.A. Golub, M.V. Pletneva** — conducting the experiments, scientific editing.

**D.E. Mironov** — conducting the experiments.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианов К.А., Хананашвили Л.М. *Технология элементоорганических мономеров и полимеров*. М.: Химия; 1973. 400 с.
2. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. *Свойства и области применения кремнийорганических продуктов*. М.: Химия; 1975. 296 с.
3. Герасимов Д.М., Илюхина М.А., Глазов П.А. Низкомолекулярные кремнийорганические каучуки в составе герметизирующих композиций. *Труды ВИАМ*. 2020;90(8): 35–45. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-8-35-45>
4. Смылова Р.А., Котлярова С.В. *Справочное пособие по герметизирующим материалам на основе каучуков*. М.: Химия; 1976. 72 с.
5. Северный В.В., Минасян Р.М., Макаренко И.А., Бирюзова Н.М. Механизм «холодной» вулканизации низкомолекулярных полиорганосилоксановых каучуков. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 1976;18(6): 1276–1281.
6. Карлин А.В., Рейхсфельд В.О., Каган Е.Г. *Химия и технология кремнийорганических эластомеров*. Л.: Химия; 1973. 176 с.
7. Милс Р.Н., Льюис Ф.М. *Силиконы*: пер. с англ. М.: Химия; 1964. 256 с.
8. Degussa-Silicas for HTV-Silicone Rubber. *Technical Bulletin Pigments No. 12*. Degussa AG. 2008.
9. Долгов О.Н., Воронков М.Г., Гринблат М.П. *Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе*. Л.: Химия. 1975. 112 с.
10. Северный В.В., Минасян Р.М., Минасян О.И. Влияние органofункциональных кремнийорганических сшивающих агентов на скорость вулканизации  $\alpha,\omega$ -гидроксиполидиметилсилоксанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 1977;19(7):1549–1555.
11. Поциус А. *Клеи, адгезия, технология склеивания*: пер. с англ.; под ред. Г.В. Комарова. СПб: Профессия; 2016. 384 с.
12. Шетц М. *Силиконовый каучук*: пер. с чешского. Л.: Химия; 1975. 192 с.
13. Sakamoto T., Arai M., Miyoshi K. *Vulcanizable Organopolysiloxane Composition*: USA Pat. 5371116. Publ. 06.12.1994.
14. Кодолов В.И. *Замедлители горения полимерных материалов*. М.: Химия; 1980. 269 с.
15. Михайлин Ю.А. *Конструкционные полимерные композиционные материалы*. СПб: Научные основы и технологии; 2010. 820 с. ISBN 978-5-91703-003-6
16. Чайкун А.М., Венедиктова М.А., Брык Я.А. Разработка рецептуры резины экстремально высокой теплостойкости с температурным диапазоном эксплуатации от  $-60$  до  $+500^\circ\text{C}$ . *Труды ВИАМ*. 2019;73(1):21–30. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-1-21-30>
17. Семенова С.Н., Чайкун А.М. Силиконовые резиновые композиции с повышенной термостойкостью. *Труды ВИАМ*. 2020;93(11):31–37. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-11-31-37>
18. Гольдин Г.С., Федоров С.Г., Кравцова С.Ф. *Антипирены и ограниченно горючие материалы на основе олиго- и полифосфазенов*. М.: НИИТЭХИМ; 1988. 35 с.
19. Ninomiya K., Kamiya M. *Heat-Resistant Silicone Rubber Composition and its Molded Product*: Japan Pat. JP2001348481A. Publ. 18.12.2001.
20. Ninomiya K., Kamiya M. *Heat-Resistant Silicone Rubber Composition and Molded Article Obtained by Curing the Composition*: Japan Pat. JP2002220532A. Publ. 09.08.2002.
21. Чернышев Е.А., Белякова З.В., Князева Л.К. *Аминопропилтриэтоксисилан (получение, свойства, области применения)*. Обзорная информация. Серия «Элементоорганические соединения и их применение». М.: НИИТЭХИМ; 1985. 32 с.
22. Варламова Н.В., Сунеканц Т.И., Котрикадзе Э.Л., Кирилин А.Д., Северный В.В., Хананашвили Л.М., Шелудяков В.Д. Органо(диэтилкарбаминокси)силаны – отвердители полиорганосилоксановых смол. *Сообщения АН Грузинской ССР*. 1981;104:53–56.

## REFERENCES

1. Andrianov K.A., Khananashvili L.M. *Tekhnologiya elementoorganicheskikh monerov i polimerov (Technology of Organoelement Monomers and Polymers)*. Moscow: Khimiya; 1973. 400 p. (in Russ.).
2. Sobolevskii M.V., Muzovskaya O.A., Popeleva G.S. *Svoistva i oblasti primeneniya kremniorganicheskikh produktov (Properties and Applications of Organosilicon Products)*. Moscow: Khimiya; 1975. 296 p. (in Russ.).
3. Gerasimov D.M., Iluhina M.A., Glazov P.A. Low-molecular organosilicone rubbers in sealant compositions. *Trudy VIAM = Proceedings of VIAM*. 2020;90(8):35–45 (in Russ.). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-8-35-45>
4. Smyslova R.A., Kotlyarova S.V. *Spravochnoe posobie po germetiziruyushchim materialam na osnove kauchukov (A Guide to Rubber Based Sealing Materials)*. Moscow: Khimiya; 1976. 72 p. (in Russ.).
5. Severnyi V.V., Minasyan R.M., Makarenko I.A., Biryuzova N.M. The mechanism of “cold-curing” low molecular weight polyorganosiloxane rubbers. *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1976;18(6):1464–1471. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(76\)90342-7](https://doi.org/10.1016/0032-3950(76)90342-7) [Original Russian Text: Severnyi V.V., Minasyan R.M., Makarenko I.A., Biryuzova N.M. The mechanism of “cold-curing” low molecular weight polyorganosiloxane rubbers. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A*. 1976;18(6):1276–1281 (in Russ.).]
6. Karlin A.V., Reikhsfeld V.O., Kagan E.G. *Khimiya i tekhnologiya kremniorganicheskikh elastomerov (Chemistry and Technology of Organosilicon Elastomers)*. Leningrad: Khimiya; 1973. 176 p. (in Russ.).
7. Meals R.N., Lewis F.M. *Silikony (Silicones)*: transl. from Engl. Moscow: Khimiya; 1964. 256 p. (in Russ.). [Meals R.N., Lewis F.M. *Silicones*. NY.: Reinhold Publ. Corp.; 1959. 296 p.]
8. Degussa-Silicas for HTV-Silicone Rubber. *Technical Bulletin Pigments No. 12*. Degussa AG. 2008.
9. Dolgov O.N., Voronkov M.G., Grinblat M.P. *Kremniorganicheskie zhidkie kauchuki i materialy na ikh osnove (Organosilicon Liquid Rubbers and Materials Based on them)*. Leningrad: Khimiya; 1975. 112 p. (in Russ.).
10. Severnyi V.V., Minasyan R.M., Minasyan O.I. Effect of organofunctional organosilicon crosslinking agents on the rate of cure of  $\alpha,\omega$ -hydroxypolydimethylsiloxanes. *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1977;19(7):1775–1783. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(77\)90191-5](https://doi.org/10.1016/0032-3950(77)90191-5)

- [Original Russian Text: Severnyi V.V., Minasyan R.M., Minasyan O.I. Effect of organofunctional organosilicon crosslinking agents on the rate of cure of  $\alpha,\omega$ -hydroxypolydimethylsiloxanes. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A*. 1977;19(7):1549–1555 (in Russ.).]
- Pocius A.V. *Klei, adgeziya, tekhnologiya skleivaniya (Adhesives, Adhesion, Bonding Technology)*: transl. from Engl.; Komarov G.V. (Ed.). St. Petersburg: Professiya; 2016. 384 p. (in Russ.). [Pocius A.V. *Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction*. München; Cincinnati, OH: Carl Hanser Gardener Verlag GmbH & Co; 2012. 386 p.]
  - Schatz M. *Silikonovyi kauchuk (Silicone Rubber)*: transl. from Czech. Leningrad: Khimiya; 1975. 192 p. (in Russ.). [Schatz M. *Silikonový Kaučuk*. Praha: SNTL-Nakladatelství Technické Literatury; 1971 (in Czech.).]
  - Sakamoto T., Arai M., Miyoshi K. *Vulcanizable Organopolysiloxane Composition*: USA Pat. 5371116. Publ. 06.12.1994.
  - Kodolov V.I. *Zamedliteli goreniya polimernykh materialov (Flame Retardants of Polymeric Materials)*. Moscow: Khimiya; 1980. 269 p. (in Russ.).
  - Mikhailin Yu.A. *Konstruktsionnye polimernye kompozitsionnye materialy (Structural Polymeric Composite Materials)*. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii; 2010. 820 p. (in Russ.). ISBN 978-5-91703-003-6
  - Chaykun A.M., Venediktova M.A., Bryk Ya.A. Development of the compounding of rubber extremely high heat resistance with temperature range of exploitation from the  $-60$  to  $+500^\circ\text{C}$ . *Trudy VIAM = Proceedings of VIAM*. 2019;73(1):21–30 (in Russ.). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-1-21-30>
  - Semenova S.N., Chaykun A.M. Highly heat-resistant silicone rubber compositions (review). *Trudy VIAM = Proceedings of VIAM*. 2020;93(11):31–36 (in Russ.). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-11-31-37>
  - Goldin G.S., Fedorov S.G., Kravtsova S.F. *Antipireny i ogranichenno goryuchie materialy na osnove oligo- i polifosfazenov (Flame Retardants and Limited Combustible Materials Based on Oligo- and Polyphosphazenes)*. Moscow: NIITEKhIM; 1988. 35 p. (in Russ.).
  - Ninomiya K., Kamiya M. *Heat-Resistant Silicone Rubber Composition and its Molded Product*: Japan Pat. JP2001348481A. Publ. 18.12.2001.
  - Ninomiya K., Kamiya M. *Heat-Resistant Silicone Rubber Composition and Molded Article Obtained by Curing the Composition*: Japan Pat. JP2002220532A. Publ. 09.08.2002.
  - Chernyshev E.A., Belyakova Z.V., Knyazeva L.K. *Aminopropiltriethoxysilan (poluchenie, svoystva, oblasti primeneniya) (Aminopropyltriethoxysilane (Obtaining, Properties, Applications))*. Overview Information. Series “Organoelement Compounds and Their Applications.” Moscow: NIITEKhIM; 1985. 32 p. (in Russ.).
  - Varlamova N.V., Sunekants T.I., Kotrikadze E.L., Kirilin A.D., Severnyi V.V., Khananashvili L.M., Sheludyakov V.D. Organo(diethylcarbaminoxy)silanes – hardeners for polyorganosiloxane resins. *Soobshcheniya Akademii nauk Gruzinskoi SSR = Bulletin of the Georgian Academy of Sciences of the SSR*. 1981;104:5356 (in Russ.).

## Об авторах

**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>

**Белова Лия Олеговна**, д.х.н., профессор 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: belova@mirea.ru. Scopus Author ID 7102282244, SPIN-код РИНЦ 3499-7697, <https://orcid.org/0000-0002-3920-2908>

**Голуб Наталия Александровна**, к.х.н., доцент 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: golub@mirea.ru. Scopus Author ID 56084643600, SPIN-код РИНЦ 4240-3509, <https://orcid.org/0000-0001-9932-7588>

**Плетнева Мария Владимировна**, к.х.н., доцент 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: pletneva@mirea.ru. Scopus Author ID 37104888400, SPIN-код РИНЦ 9399-0150, <https://orcid.org/0000-0002-4940-292X>

**Кирилина Надежда Ивановна**, к.х.н., ведущий инженер, ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (111123, Россия, Москва, шоссе Энтузиастов, д. 38). E-mail: ous@eos.su. Scopus Author ID 57193056863, SPIN-код РИНЦ 4549-8907, <https://orcid.org/0000-0001-9932-7588>

**Миронов Денис Евгеньевич**, 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: mironov\_d@mirea.ru. SPIN-код РИНЦ 3780-5095, <https://orcid.org/0009-0006-0659-1886>

## About the authors

**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>

**Liya O. Belova**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, 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: [belova@mirea.ru](mailto:belova@mirea.ru). Scopus Author ID 7102282244, RSCI SPIN-code 3499-7697, <https://orcid.org/0000-0002-3920-2908>

**Nataliya A. Golub**, Cand. Sci. (Chem.) Associate Professor, 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: [golub@mirea.ru](mailto:golub@mirea.ru). Scopus Author ID 56084643600, RSCI SPIN-code 4240-3509, <https://orcid.org/0000-0001-9932-7588>

**Mariya V. Pletneva**, Cand. Sci. (Chem.) Associate Professor, 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: [pletneva@mirea.ru](mailto:pletneva@mirea.ru). Scopus Author ID 37104888400, RSCI SPIN-code 9399-0150, <https://orcid.org/0000-0002-4940-292X>

**Nadezhda I. Kirilina**, Cand. Sci. (Chem.), Leading Engineer, State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds (38, Entuziastov shosse, Moscow, 111123, Russia). E-mail: [ous@eos.su](mailto:ous@eos.su). Scopus Author ID 57193056863, RSCI SPIN-code 4549-8907, <https://orcid.org/0000-0001-9932-7588>

**Denis E. Mironov**, 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: [mironov\\_d@mirea.ru](mailto:mironov_d@mirea.ru). RSCI SPIN-code 3780-5095, <https://orcid.org/0009-0006-0659-1886>

Химия и технология лекарственных препаратов  
и биологически активных соединений  
Chemistry and technology of medicinal compounds  
and biologically active substances

УДК 551.464.797.9

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-310-326>

EDN OOWRYZ



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## Комплексы платины(II) на основе производных природных хлоринов с пиридинсодержащими хелатными группами: прототипы лекарств для комбинированной терапии в онкологии

Н.С. Кирин<sup>1</sup>, П.В. Островерхов<sup>1</sup>, М.Н. Усачев<sup>1</sup>, К.П. Бирин<sup>1,2</sup>, М.А. Грин<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Российская академия наук, Москва, 119071 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: n-kirin97@mail.ru

### Аннотация

**Цели.** Целью настоящей работы является синтез Pt-содержащих производных природных хлоринов как потенциальных агентов для комбинированной терапии в онкологии. Известно, что соединения платины в качестве химиотерапевтических агентов занимают важное место в лечении онкологических заболеваний. Однако комплексы Pt(II) высокотоксичны для организма и не обладают селективностью накопления в опухолевых клетках. При комбинировании методов фотодинамической и химиотерапии в составе одного препарата пигменты будут отвечать за селективность накопления конъюгата в опухоли, а химиотерапевтический агент на основе комплексов Pt(II) — за цитотоксический эффект в отношении опухолевых клеток, не затрагивая здоровые клетки и, тем самым, минимизируя системную токсичность препарата на организм.

**Методы.** В работе реализованы методы синтеза пиридинсодержащих производных природных хлоринов и их металлокомплексов для применения их в качестве потенциальных бинарных агентов в онкологии. В ходе выполнения работы структуры полученных соединений были подтверждены методами масс-спектрометрии, спектроскопии ядерного магнитного резонанса, ультрафиолетовой спектроскопии, а также хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения. При выделении и очистке полученных соединений применялись препаративные методы, включая тонкослойную и колоночную хроматографию, центрифугирование и перекристаллизацию.

**Результаты.** Получены комплексы платины(II) пиридинсодержащих производных природных хлоринов с целью их применения в комбинированной терапии в онкологии, а также оптимизированы схемы синтеза целевых фотосенсибилизаторов для увеличения их выходов и последующего трансфера на промышленные площадки.

**Выводы.** Установлено, что пиридинсодержащие производные природных хлоринов обладают хелатирующими свойствами в отношении платины, могут быть получены с высокими выходами и после успешных доклинических испытаний могут рассматриваться как бинарные агенты в терапии рака.

### Ключевые слова

фотодинамическая терапия, хлорины, бактериохлорины, комплексы платины, фотосенсибилизатор, комбинированная терапия, пиридины

**Поступила:** 19.06.2024

**Доработана:** 02.07.2024

**Принята в печать:** 08.07.2024

### Для цитирования

Кирин Н.С., Островерхов П.В., Усачев М.Н., Бирин К.П., Грин М.А. Комплексы платины(II) на основе производных природных хлоринов с пиридинсодержащими хелатными группами: прототипы лекарств для комбинированной терапии в онкологии. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(4):310–326. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-310-326>

RESEARCH ARTICLE

# Platinum(II) complexes based on derivatives of natural chlorins with pyridine-containing chelate groups as prototypes of drugs for combination therapy in oncology

Nikita S. Kirin<sup>1</sup>✉, Petr V. Ostroverkhov<sup>1</sup>, Maxim N. Usachev<sup>1</sup>, Kirill P. Birin<sup>1,2</sup>, Mikhail A. Grin<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia

✉ Corresponding author; e-mail: n-kirin97@mail.ru

## Abstract

**Objectives.** To synthesize Pt-containing derivatives of natural chlorins as potential agents for the combination therapy in oncology. Platinum compounds are known to occupy an important place as chemotherapeutic agents in the treatment of oncological diseases. However, Pt(II) complexes are highly toxic to the body and are not selectively accumulated in tumor cells. If photodynamic and chemotherapy methods are combined in a single drug, the pigments are responsible for the selectivity of conjugate accumulation in the tumor, while a chemotherapeutic agent based on Pt(II) complexes is responsible for the cytotoxic effect on tumor cells. This will not affect healthy cells and thereby minimize the systemic toxicity of the drug to the body.

**Methods.** Methods for the synthesis of pyridine-containing derivatives of natural chlorins and their metal complexes for use as potential binary agents in oncology were applied. As part of the study, the structures of the compounds obtained were confirmed by mass spectrometry, nuclear magnetic resonance spectroscopy, ultraviolet spectroscopy, and high-resolution chromatography-mass spectrometry. Preparative methods, including thin-layer and column chromatography, centrifugation and recrystallization, were used to isolate and purify the compounds obtained.

**Results.** Platinum(II) complexes of pyridine-containing derivatives of natural chlorins were obtained for application in combination therapy in oncology. The schemes for synthesizing the target photosensitizers were optimized, in order to increase the yields and for subsequent transfer to industrial sites.

**Conclusions.** It was found that pyridine-containing derivatives of natural chlorins could be obtained in high yields, that they possess chelating properties for platinum, and can be considered as binary agents in cancer therapy after successful preclinical trials.

## Keywords

photodynamic therapy, chlorins, bacteriochlorins, platinum complexes, photosensitizer, combination therapy, pyridines

Submitted: 19.06.2024

Revised: 02.07.2024

Accepted: 08.07.2024

## For citation

Kirin N.S., Ostroverkhov P.V., Usachev M.N., Birin K.P., Grin M.A. Platinum(II) complexes based on derivatives of natural chlorins with pyridine-containing chelate groups as prototypes of drugs for combination therapy in oncology. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(4):310–326. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-310-326>

## ВВЕДЕНИЕ

Химиотерапия является одним из основных и наиболее эффективных методов лечения онкологических заболеваний [1], основным преимуществом которого является прямой цитотоксический эффект на опухолевые клетки, реализуемый химиопрепаратами, которые, вместе с тем, имеют большое количество побочных эффектов за счет воздействия на нормальные клетки [2, 3].<sup>1</sup>

Противоопухолевые препараты на основе платины занимают важное место в химиотерапии рака как в монотерапии, так и в составе комбинированной терапии. Тем не менее, они вызывают серьезные побочные эффекты и не всегда эффективны из-за лекарственной устойчивости опухолевых клеток. Поэтому значительные усилия разработчиков лекарственных препаратов направлены на создание платиносодержащих

<sup>1</sup> Островерхов П.В. *Тераностика на основе природных хлоринов для неинвазивных методов диагностики и терапии в онкологии*: дис. ... канд. хим. наук. М.: 2022. 115 с. [Ostroverkhov P.V. *Theranostics based on natural chlorins for non-invasive diagnostic methods and therapy in oncology*: Diss. Cand. Sci. (Chem.). Moscow: 2022, 115 p.]

препаратов, обладающих более высокой избирательностью действия.

За последние десятилетия были получены разнолигандные комплексы на основе платины и изучена их биологическая активность (рис. 1). Около 30 препаратов прошли клинические испытания после открытия цитотоксического действия платины Розенбергом в 1964 г. [4]. Среди изученных препаратов, помимо цисплатина, только карбоплатин и оксаплатин используются в клинической практике. Остальные препараты используются локально, например, недаплатин был одобрен в Японии

для лечения различных типов рака, лобаплатин — в Китае для терапии метастатического рака молочной железы, хронического миелолейкоза и мелко-клеточного рака легких, а гептаплатин используется в Корее для лечения рака желудка [5].

Механизм действия препаратов платиновой группы включает интернализацию в клетку, где они подвергаются гидролизу перед связыванием с пуриновыми основаниями в ДНК, образование кросс-сшивок ветвей ДНК, инициацию процесса апоптоза клетки. Образование сшитых аддуктов приводит к нарушению экспрессии ДНК (рис. 2).

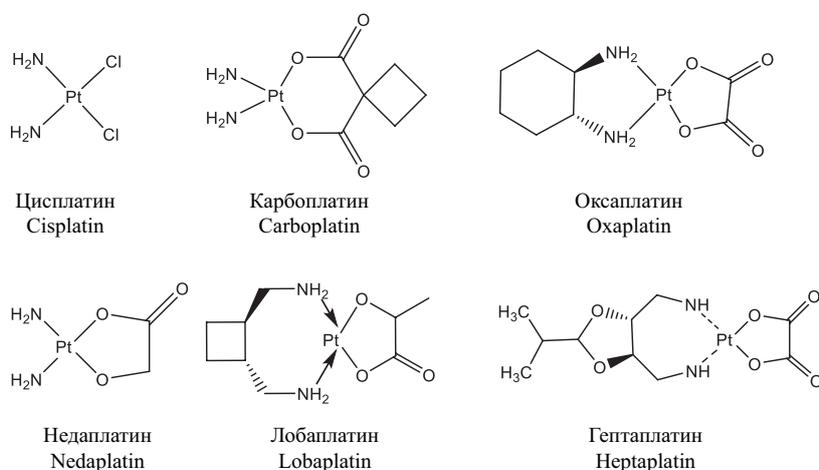


Рис. 1. Структура платиновых комплексов

Fig. 1. Structure of platinum complexes

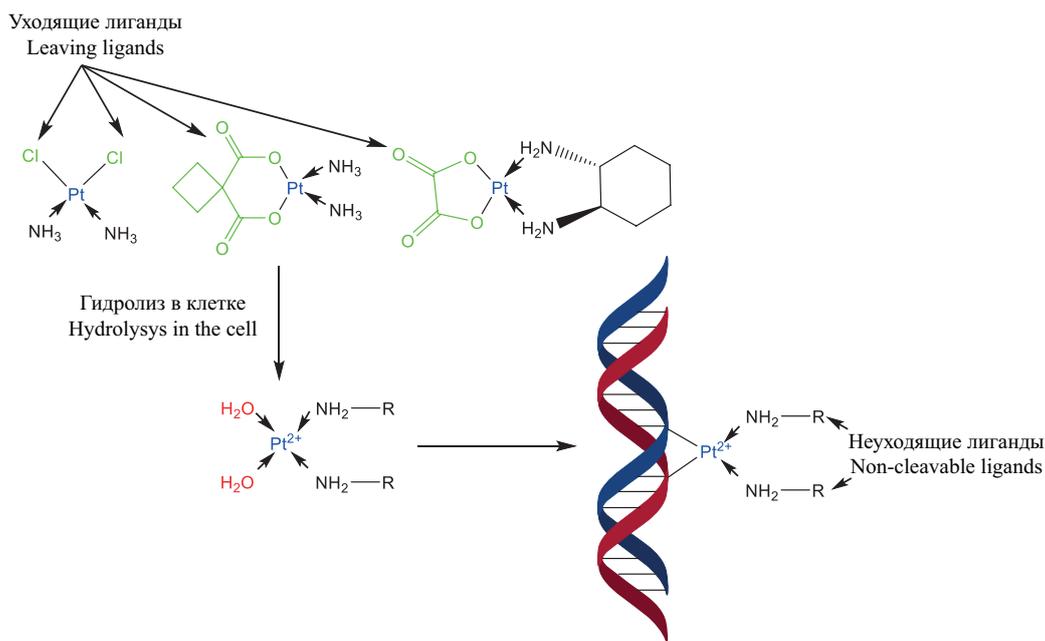


Рис. 2. Упрощенный механизм действия препаратов платины в клетке

Fig. 2. Simplified mechanism of action of platinum preparations in the cell

Использование фотодинамической терапии в сочетании с химиотерапией показало высокую эффективность как в исследованиях *in vitro* и *in vivo*, так и в клинической практике. Из анализа научных работ можно выделить два подхода, первый из которых включает использование фотодинамической терапии (ФДТ) и химиотерапии с различными вариантами их сочетания. Во втором подходе разрабатываются новые препараты комбинированного действия [6].

В режиме монотерапии ФДТ и химиотерапия имеют свои недостатки и ограничения. В клинической практике в настоящее время для увеличения результативности противоопухолевого лечения активно применяют комбинированную терапию, которая включает использование двух различных методов воздействия на опухоль. Такой мультимодальный подход позволяет использовать синергетический эффект и добиться лучших результатов излеченности.

Tae-Gyu с соавторами оценили сочетанное действие химиотерапии цисплатина и ФДТ при карциноме молочной железы ЕМТ6 в экспериментах *in vivo* на мышах Nude [7].

В работе Kaplan с соавторами представлены данные по исследованию эффективности комбинированного лечения крыс с саркомой М-1 при использовании фотолонна и цисплатина в качестве фотодинамического и цитотоксического агентов [8]. Авторы применяли разные схемы лечения и дозы препаратов, а эффект лечения оценивали по абсолютной скорости роста опухоли, торможению роста опухоли и полной регрессии опухоли. Оказалось, что наиболее эффективная схема лечения включает фотодинамическую терапию с облучением через 2 ч после введения фотосенсибилизатора и последующее применение цисплатина через 1 и 4 дня после ФДТ с суммарной дозой химиопрепарата 2.5 мг/кг. К концу исследования полная регрессия опухоли была отмечена у 88.9%, а торможение роста опухоли наблюдалась у подавляющего числа животных-опухоленосителей. Результаты исследования позволили авторам сделать вывод о том, что сочетание фотодинамической терапии с терапией цисплатином более эффективно по сравнению с монотерапией, поскольку приводит к синергическому эффекту и способствует снижению дозы цисплатина.

Один из первых примеров получения конъюгатов платины и фотосенсибилизатора описан в работе Brunner с соавторами в 1994 г. Он предположил, что селективность лечения опухолей цисплатином можно улучшить за счет его соединения с производным протопорфирина IX, т.к. последнее имеет некоторое сродство к рецепторам липопротеинов низкой плотности. Полученный карбоксилатный комплекс платины и производного протопорфирина

имел выраженный синергизм действия как в темноте, так и при облучении на клетках линии рака молочной железы человека MDA-MB-231 [9].

В более поздних работах Brunner показал, что природа неуходящих лигандов, присоединенных к платине, имеет сильное влияние на противораковую активность всего конъюгата [10–12].

Кроме протопорфиринов для конъюгирования с платиной используют синтетические порфирины с пегилированными заместителями [13]. Интересно, что замена протопорфирина на синтетические производные не приводила к серьезным изменениям антипролиферативных свойств конъюгатов при инкубации с клетками MDA-MB-231.

Мао получил новые платино-фталоцианиновые конъюгаты на основе фталоцианинов кремния с аксиальными пиридиновыми лигандами для связывания с цисплатином [14]. Стерические затруднения, возникающие между аксиальными лигандами после комплексообразования с цисплатином препятствует агрегации фталоцианинов, что обеспечивает сохранение фотофизических характеристик и фотодинамической активности.

В 2014 г. Springler и его коллеги предложили тетраакс(4-пиридил)порфирин, содержащий четыре пиридилных фрагмента, в качестве субстанции для комплексообразования с платиной [15]. Был получен ряд производных порфиринов с различными *цис*- и *транс*-комплексами платины, которые показали значительную токсичность к нескольким линиям опухолевых клеток при облучении. Среди них наиболее активным оказался конъюгат с трансплатином. Его темновая цитотоксичность была невысокой, в то время как фотоиндуцированная токсичность находилась в наномолярном диапазоне концентраций.

Позже Alberto и соавторы изучили влияние замещенных порфириновых лиганда на хлоридный и бактериохлоридный [16]. Было показано, что наряду с усилением поглощения в длинноволновой области, восстановление порфиринового лиганда снижало скорость гидролиза сопряженного комплекса платины, что, в свою очередь, может приводить к снижению нежелательной побочной токсичности, которая зависит, в том числе, от скорости образования аквакомплексов платины [17].

В 2021 г. в научной группе Springler был получен синтетический бактериохлорин с максимумом поглощения в области 750 нм, содержащий пиридиновые фрагменты для комплексообразования с платиной, а также фтор- и хлорзамещенные фенильные и сульфаниламидные группы для повышения устойчивости макроцикла к окислению [18, 19]. Исследования активности полученных бактериохлоринов с платиной *in vitro* на различных клеточных линиях показали

увеличение цитотоксичности на порядок по сравнению с безметалльным бактериохлорином.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Растворители были очищены и приготовлены по стандартным методикам<sup>2</sup>. В работе использованы реагенты: калия гидроокись (*Sigma-Aldrich*, США), соляная кислота (х.ч.) (*Merck*, Германия), *N*-метил-*N*-нитрозомочевина (*Sigma-Aldrich*, США), натрия периодат (*Acros Organics*, Бельгия), тетраоксид осмия (*Tokyo Chemical Industry*, Япония), ацетат аммония (*Sigma-Aldrich*, США), натрия гидросульфит (*Sigma-Aldrich*, США), уксусная кислота (х.ч.) (*АЛЬДОСА*, Россия), карбонат калия (*Merck*, Германия), гидразин гидрат (*Sigma-Aldrich*, США), гидросиламин гидрохлорид (*Sigma-Aldrich*, США), цисплатин (*Clearysynth*, Индия), нитрат серебра (*Merck*, Германия), диазабициклоундецэн (*Sigma-Aldrich*, США), изониазид (*Sigma-Aldrich*, США), трифторуксусная кислота (*АЛЬДОСА*, Россия), фенантролиндикетон (*Sigma-Aldrich*, США). Для тонкослойной хроматографии (ТСХ) использовали пластины TLC Kieselgel 60 F<sub>254</sub> и TLC Aluminiumoxid 60 F<sub>254</sub> neutral (*Merck*, Германия). Колоночную хроматографию проводили на силикагеле Silicagel 60 (*Merck*, Германия). Для препаративной ТСХ использовали Aluminium oxide 60 G neutral (type E) и Silica gel 60 G (*Merck*, Германия). Хроматографию проводили в системе хлористый метилен–метанол в различных соотношениях. Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) регистрировали в дейтерохлороформе на спектрометре DPX-300 (*Bruker*, Германия) с рабочей частотой 300 МГц. Масс-спектры высокого разрешения были зарегистрированы на масс-спектрометре Orbitrap Elite (*Thermo Scientific*, США) и на приборе micrOTOF II (*Bruker*, Германия) с использованием ионизации распылением в электрическом поле. Электронные спектры поглощения получены на спектрофотометре Ultrospec 2100 Pro (*GE Health Care*, США) в кварцевых кюветах толщиной 10 мм. Все спектральные исследования выполняли при 25°C. Осаждение было проведено на центрифуге Hermle Z 206 A (*Hermle*, Германия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Продолжая описанные выше исследования, проводимые различными научными группами, в настоящей работе были получены пиридинсодержащие

комплексы природных хлоринов и их комплексы с Pt(II) в качестве прототипов препаратов для комбинированной фотодинамической и химиотерапии.

В качестве исходного соединения был выбран бактериофеофорбид (1), полученный из бактериохлорофилла, выделенного, в свою очередь, по стандартной методике из бактерии *Rhodobacter spheroids* [20], который затем был превращен в бактериохлорин *e*<sub>6</sub> путем нуклеофильного раскрытия циклопентанового кольца раствором NaOH в ацетоне при температуре 50°C в течение 1.5 ч.

Из бактериохлорина *e*<sub>6</sub> получали его триметильный эфир (2) действием диазометана (схема 1), при этом хроматографическая подвижность продукта значительно возросла, что позволило эффективно провести его хроматографическую очистку. Далее получали основание Шиффа (3) действием на соединение (2) гидразидом изоникотиновой кислоты. Реакцию проводили в *N,N*-диметилформамиде (ДМФА) в инертной среде в течение 96 ч, а в качестве катализатора использовали *n*-толуолсульфоокислоту. Хроматография продукта (3) показала наличие двух соединений с близкими значениями коэффициента удерживания *R*<sub>f</sub> и одинаковыми молярными массами, что позволило предположить образование син- и анти-изомеров.

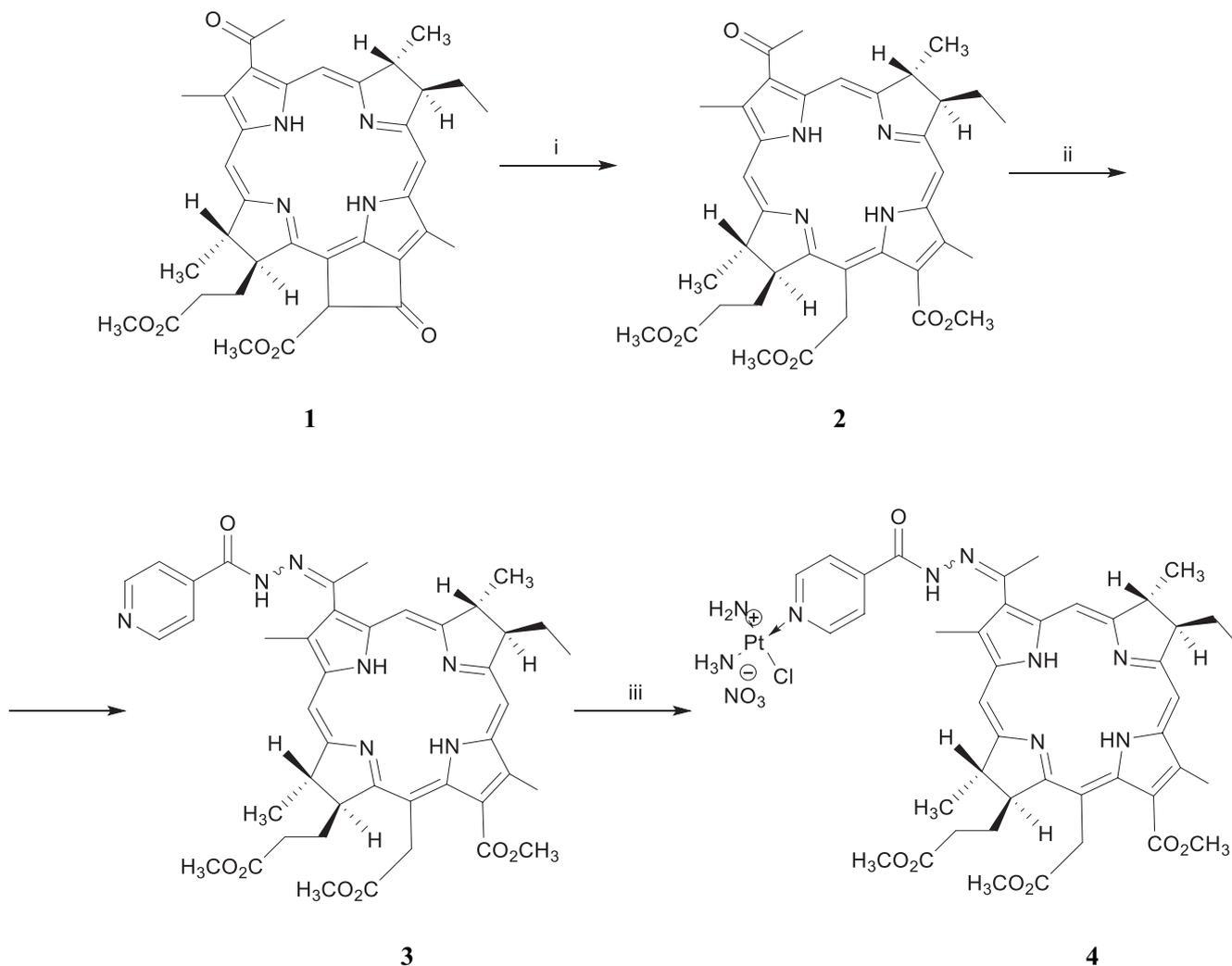
Введение фрагмента изоникотиновой кислоты приводит к гипсохромному сдвигу основной полосы поглощения на 15 нм (рис. 3).

Далее получали платиновый комплекс изоникотинилсодержащего бактериохлорина (4), для синтеза которого соединение (3) взаимодействовало с цисплатином в отношении 5 : 1, а также использовали эквимольное соотношение 1 : 1 нитрата серебра к соединению (3). Избыток цисплатина был необходим для увеличения общего выхода реакции, т.к. в ходе активации нитратом серебра может происходить восстановление платины. В результате реакции выпадал хлорид серебра, который отделяли центрифугированием. Реакцию проводили в атмосфере аргона в течение 48 ч.

Анализ электронных спектров поглощения показал, что платина координируется на периферии макроцикла, а не находится во внутренней полости последнего (рис. 4).

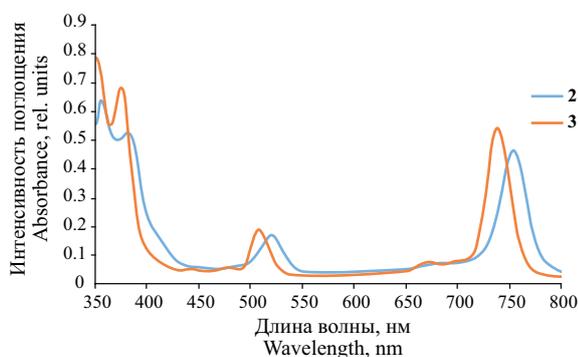
Структуру полученного соединения подтверждали масс-спектрометрией (рис. 5), где наблюдалось расщепление молекулярного иона [M+H]<sup>+</sup> 1118.3 Да, соответствующее изотопному составу атомов платины.

<sup>2</sup> Гордон А.Дж., Форд Р.А. *Спутник химика: Физ.-хим. свойства, методики, библиография*. Пер. с англ. канд. хим. наук Е.Л. Розенберга и канд. хим. наук С.И. Копнель. М.: Мир, 1976. 541 с. [Gordon A.J., Ford R.A. *The Chemist's Companion*. New York: Wiley-Interscience; 1972.]

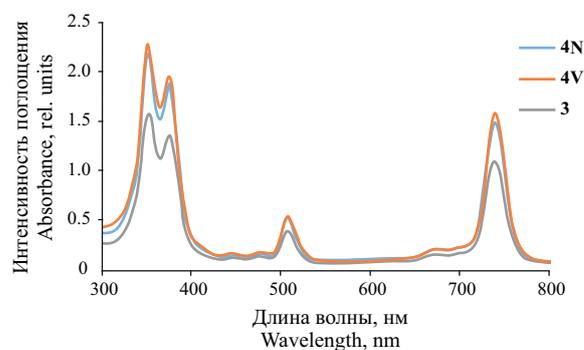


**Схема 1.** Получение производного бактериохлорина *e* с изониазидом и его комплекса с Pt(II). i: (1) NaOH, H<sub>2</sub>O/ацетон; (2) HCl, H<sub>2</sub>O/ацетон; (3) CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1 ч; ii: гидразид изоникотиновой кислоты, TosOH, ДМФА, Ar, 24 ч; iii: Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)Cl, ДМФА, 24 ч

**Scheme 1.** Preparation of bacteriochlorin *e* derivative with isoniazid and its complex with Pt(II). i: (1) NaOH, H<sub>2</sub>O/Acetone; (2) HCl, H<sub>2</sub>O/Acetone; (3) CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1 h; ii: isonicotinic acid hydrazone, TosOH, *N,N*-dimethylformamide (DMF), Ar, 24 h; iii: Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)Cl, DMF, 24 h



**Рис. 3.** Спектры поглощения соединений (2) и (3)  
**Fig. 3.** Absorption spectra of compounds (2) and (3)



**Рис. 4.** Спектры поглощения соединений (3) и (4)  
**Fig. 4.** Absorption spectra of compounds (3) and (4)

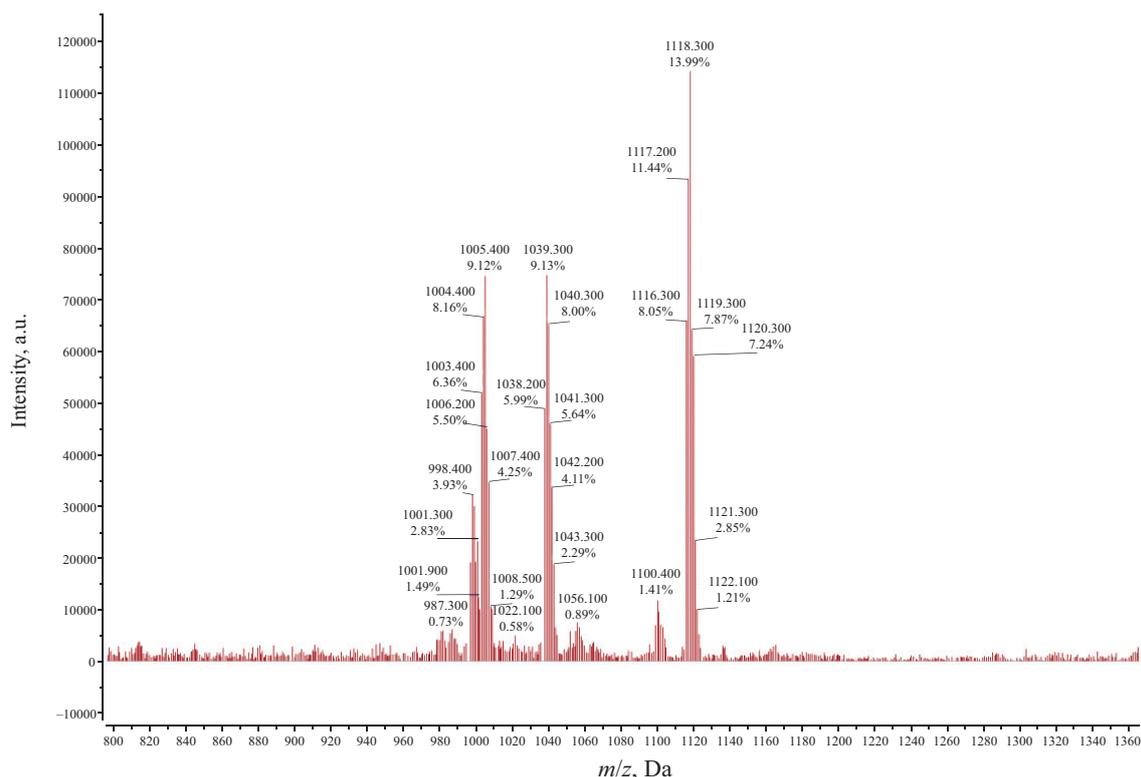


Рис. 5. Масс-спектр соединения (4)

Fig. 5. Mass spectrum of compound (4)

Аналогичным образом нами был получен монопиридилный платиновый комплекс природного хлорина (схема 2). В качестве исходного соединения был взят формилхлорин  $e_6$  (6), полученный по реакции Лемье–Джонсона с использованием  $OsO_4$  и  $NaIO_4$  из триметилового эфира хлорина  $e_6$  (5) [21]. Применение данного метода продиктовано наличием в пирроле А винильной группы и мягкими условиями реакции окисления, не затрагивающими хлориновый

макроцикл. Платиновый комплекс монопиридилного производного хлорина  $e_6$  получали по схеме, включающей получение енимина (7) и последующее металлизирование дихлордиаминплатиной.

Полученный металлокомплекс (8) был охарактеризован с помощью хромато-масс-спектрометрии (рис. 6), где наблюдается пик молекулярного иона  $M^+ = 1024.3232$  Да с изотопным расщеплением, характерным для соединений платины.

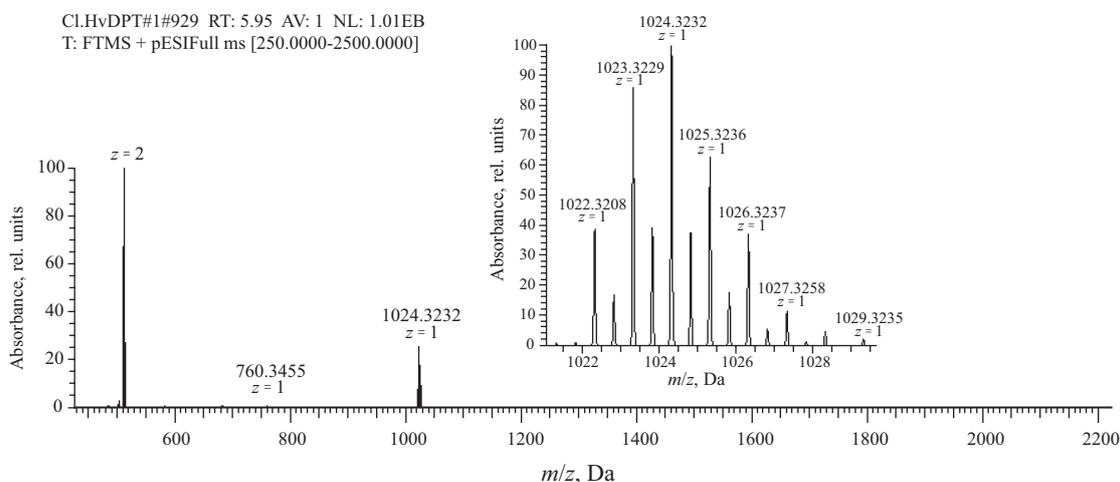
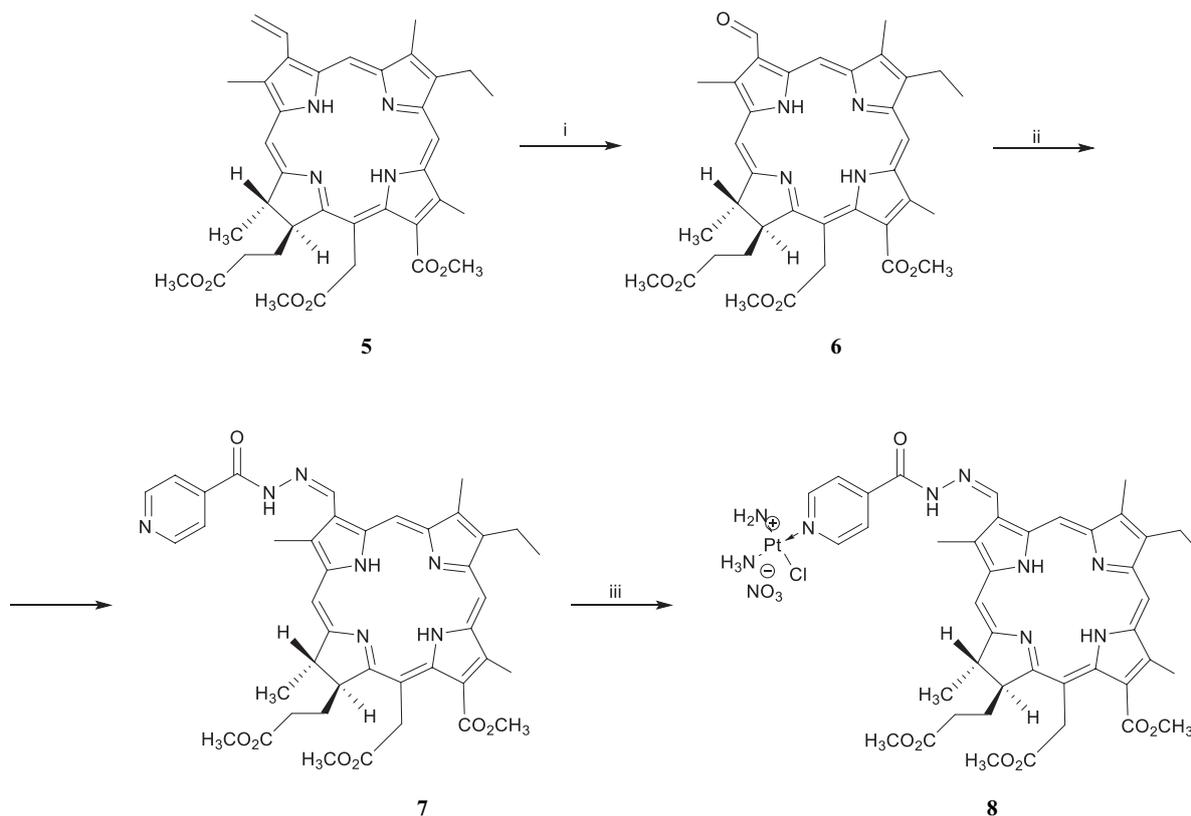


Рис. 6. Хромато-масс-спектр соединения (8)

Fig. 6. Chromato-mass spectrum of compound (8)

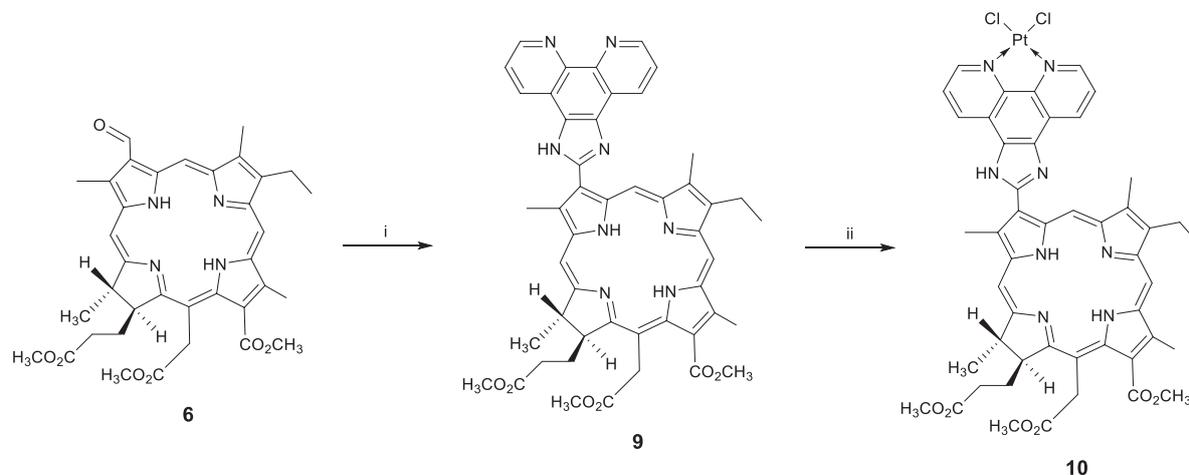


**Схема 2.** Получение производного хлорина  $e_6$  с изониазидом и его комплекса с Pt(II). i:  $\text{NaIO}_4$ ,  $\text{OsO}_4$ , тетрагидрофуран (ТГФ), 1 ч; ii: гидразид изоникотиновой кислоты,  $\text{TosOH}$ , ДМФА, Ar, 24 ч; iii:  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}$ , ДМФА, 24 ч

**Scheme 2.** Preparation of a chlorin  $e_6$  derivative with isoniazide and its complex with Pt(II). i:  $\text{NaIO}_4$ ,  $\text{OsO}_4$ , tetrahydrofuran (THF), 1 h; ii: isonicotinic acid hydrazide,  $\text{TosOH}$ , DMF, Ar, 24 h; iii:  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}$ , DMF, 24 h

В следующем эксперименте в хлориновый макроцикл был введен остаток фенантролина как хелатирующий фрагмент. С этой целью была использована конденсация Дебуса–Радзишевского между формилхлорином  $e_6$  (6) и фенантролиндионом, которая

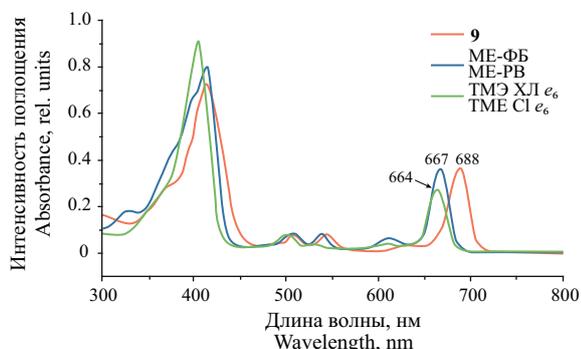
приводит к получению фенантролинимидазольного производного хлорина (9) [22–25]. Реакция проводится в присутствии ацетата аммония в смеси хлороформ–уксусная кислота при кипячении в течение 24 ч (схема 3).



**Схема 3.** Получение производного хлорина  $e_6$  с фенантролином и его комплекса с Pt(II). i: фенантролиндион,  $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OAc}$ , кипячение, 12 ч; ii:  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ , ДМФА/ $\text{H}_2\text{O}$ , Ar, 18 ч

**Scheme 3.** Preparation of a chlorin  $e_6$  derivative with phenanthroline and its complex with Pt(II). i: phenanthroline-10,11-dione,  $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OAc}$ , reflux, 12 h; ii:  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ , DMF/ $\text{H}_2\text{O}$ , Ar, 18 h

Введение электроноакцепторного заместителя в пиррол А приводит к батохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения хлорина на 21 нм относительно метилового эфира феофорбида *a* и на 24 нм относительно триметилового эфира хлорина *e*<sub>6</sub> (5) (рис. 7).

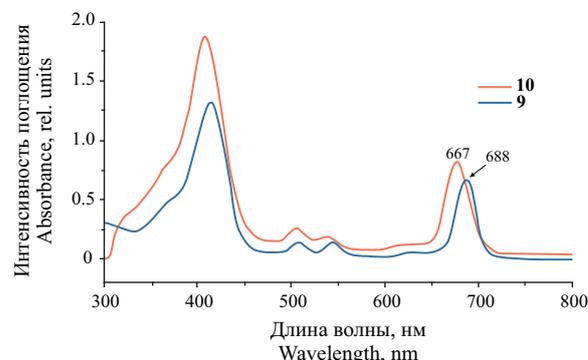


**Рис. 7.** Электронный спектр поглощения соединения (9).  
 Ме-ФБ — метиловый эфир феофорбида *a*,  
 ТМЭ ХЛ — триметилый эфир хлорина *e*<sub>6</sub>

**Fig. 7.** Electronic absorption spectrum of compound (9).  
 ME-PB — methyl ester of pheophorbide *a*,  
 TME CL — trimethyl ester of chlorin *e*<sub>6</sub>

Логичным продолжением модификации конъюгата хлорина с фенантролинимидазольным фрагментом является введение атома Pt на периферию макроцикла при взаимодействии пигмента с тетрахлороплатинатом калия при кипячении в ДМФА в течение 18 ч. Образующийся металлокомплекс (10) можно рассматривать как прототип противоопухолевого препарата комбинированного фотодинамического и химиотерапевтического действия.

Связывание атомов азота в фенантролиновом цикле с катионом платины вызвало гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения пигмента (рис. 8).

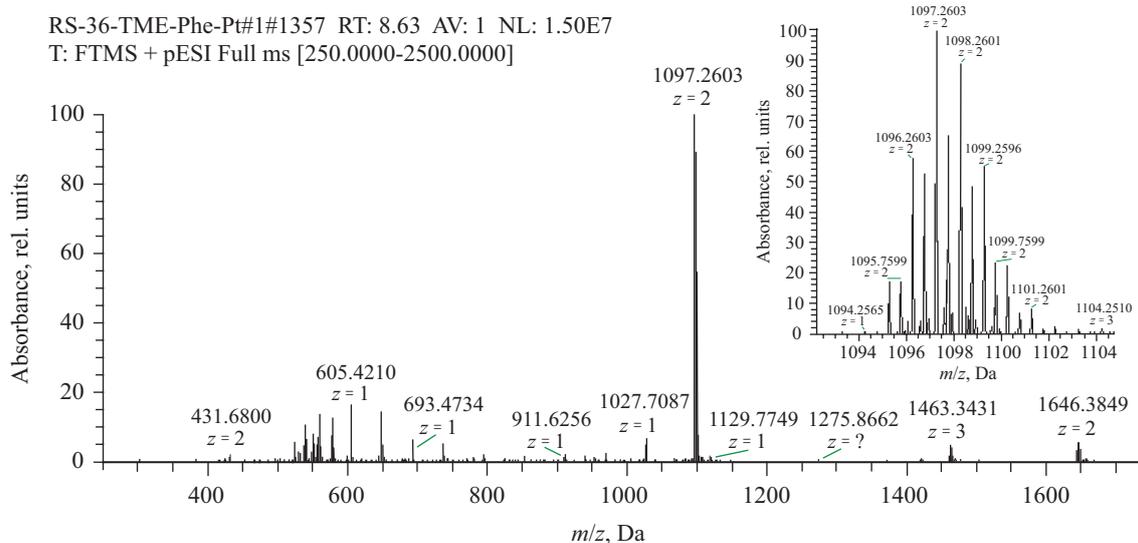


**Рис. 8.** Электронные спектры поглощения соединений (9) и (10)

**Fig. 8.** Electronic absorption spectra of compounds (9) and (10)

На масс-спектре соединения (10) наблюдался пик молекулярного иона  $[M+H]^+ = 1097.260$  Да и сопутствующее изотопное расщепление, характерное для соединений платины (рис. 9).

Следующим пиридинсодержащим хелатирующим фрагментом, который использован нами для комплексообразования с платиной, являлся терпиридин. В качестве исходного соединения был взят метиловый эфир *N*-аминоциклоимида бактериохлорина (11) [26], который вводили в реакцию с бромтолилтерпиридином в тетрагидрофуране в присутствии диизопропиэтиламина (схема 4). Реакция замещения протекает по экзоциклической первичной аминогруппе пигмента и поэтому возможно образование



**Рис. 9.** Электрораспыление с ионизацией с преобразованием Фурье — спектр соединения (10)

**Fig. 9.** Electrospray ionization Fourier transform mass spectrum of compound (10)

моно- и дизамещенного амина. Для получения монозамещенного продукта (**12**) использовали мольное соотношение реагентов 1 : 1 и разбавление реакционной массы. В случае дизамещенного продукта использовали 2–3-кратный избыток алкилирующего агента [27].

Очистку продукта (**12**) осуществляли с помощью препаративной ТСХ на нейтральной окиси алюминия, т.к. из-за высокой полярности происходит «растягивание» целевых пигментов на силикагелевой пластине.

Для монозамещенного бактериохлорина в электронном спектре поглощения наблюдается гипсохромный сдвиг с 834 до 828 нм по отношению к исходному соединению (**11**). На спектре <sup>1</sup>H-ЯМР для обоих соединений присутствуют характерные сигналы протонов пиридиновых циклов толилтерпиридинового фрагмента в области 8 м.д.

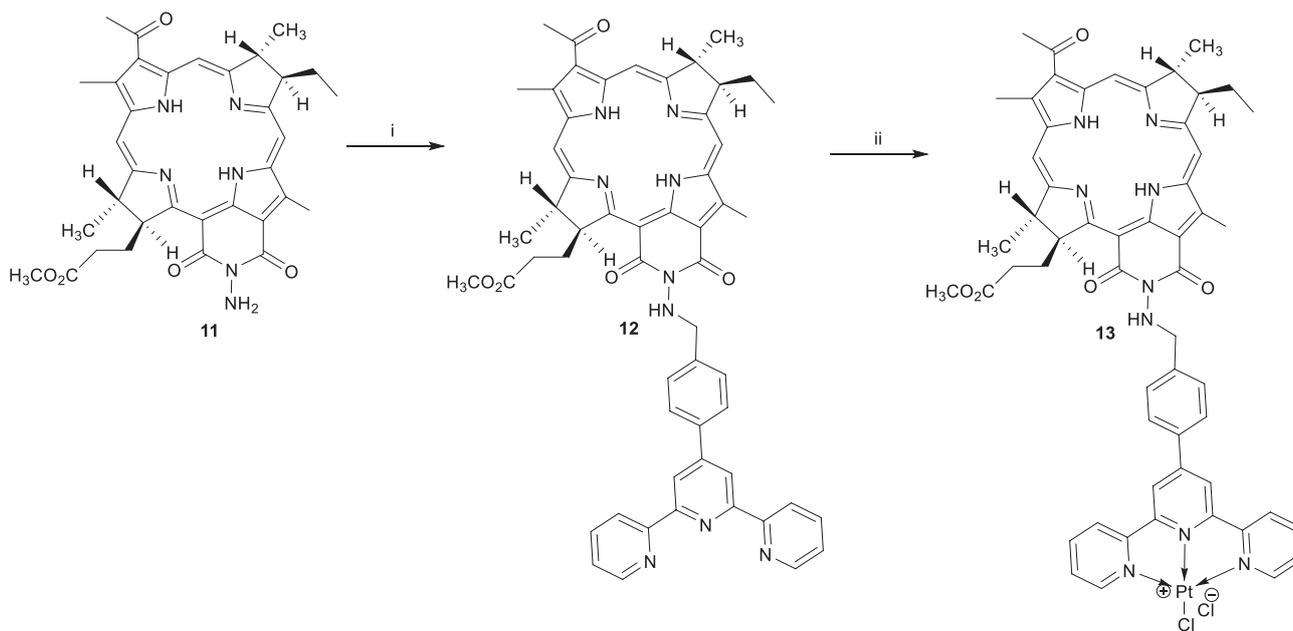
Металлирование терпиридинсодержащего бактериохлорина проводили тетрахлороплатинатом калия в ДМФА в присутствии небольшого количества воды. Ход реакции отслеживали при помощи аналитической ТСХ на окиси алюминия, т.к. у образующегося металлокомплекса хроматографическая подвижность резко уменьшается.

На масс-спектре высокого разрешения с ионизацией электрораспылением (electrospray ionization + high-resolution mass spectrometry, ESI-HRMS) можно наблюдать пик молекулярного иона с характерным изотопным расщеплением для соединений платины (рис. 10).

Еще один путь введения терпиридинового фрагмента в молекулу бактериохлорина включает использование в качестве исходного пигмента оксима *N*-гидроксибактериопурпуринимида (**14**), синтезированного в лаборатории кафедры химии и технологии биологически активных соединений им. Н.А. Преображенского Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ранее (схема 5) [28]. Наличие двух реакционных центров в молекуле последнего приводит к неоднозначному протеканию реакции: вследствие повышенной кислотности более легко протекает реакция замещения по ОН-группе экзоцикла (**15**), тогда как замещение ОН-группы оксима требует кипячения в течение 15 ч, приводя к 38%-му выходу дизамещенного продукта реакции (**16**). Структура полученных соединений надежно доказана набором физико-химических методов анализа.

Из-за сложности образования металлокомплекса соединения (**16**) в виду стереохимических особенностей молекулы был получен моно-Pt-содержащий фотосенсибилизатор (**17**) методом, описанным при получении соединения (**13**), включая использование тетрахлороплатината калия в ДМФА при нагревании.

Полученный комплекс (**17**) был охарактеризован с помощью масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (electrospray ionization mass spectrometry, ESI-MS), где наблюдался пик молекулярного иона с характерным изотопным расщеплением для соединений платины.



**Схема 4.** Получение производного *N*-NH<sub>2</sub>-бактериопурпуринимида с терпиридином и его комплекса с Pt(II).  
i: 4'-(4-бромометилфенил)-2,2':6',2''-терпиридин, ТГФ, кипячение, 8 ч; ii: K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>], ДМФА/Н<sub>2</sub>О, Ar, 75°C, 4 ч

**Scheme 4.** Preparation of the *N*-NH<sub>2</sub>-bacteriopurpurinimide derivative with terpyridine and its complex with Pt(II).  
i: 4'-(4-bromomethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine, THF, reflux, 8 h; ii: K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>], DMF/H<sub>2</sub>O, Ar, 75°C, 4 h

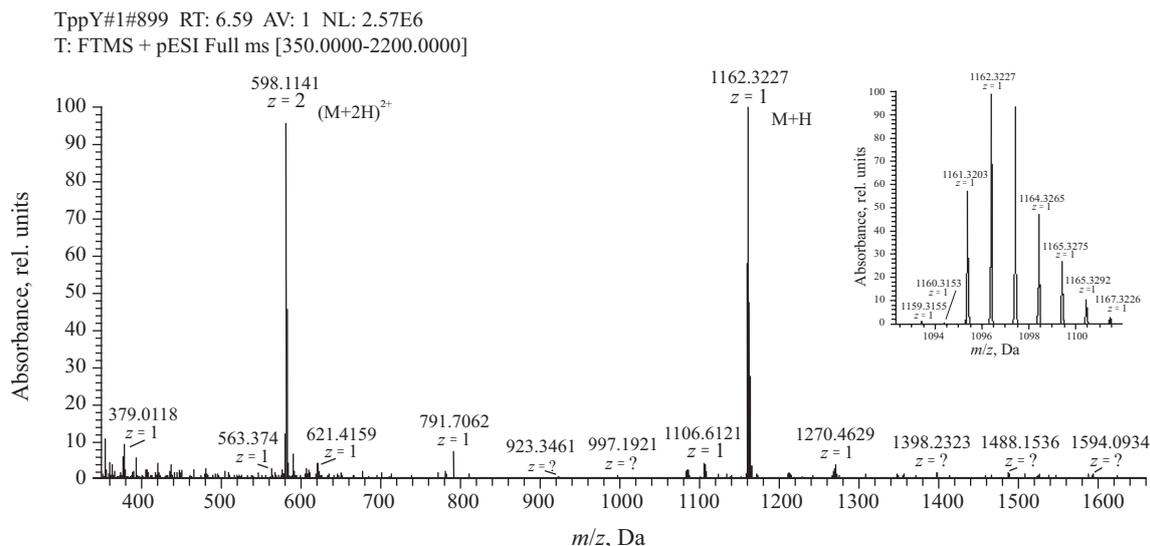


Рис. 10. Спектр ESI-HRMS соединения (13)

Fig. 10. ESI-HRMS spectrum of compound (13)

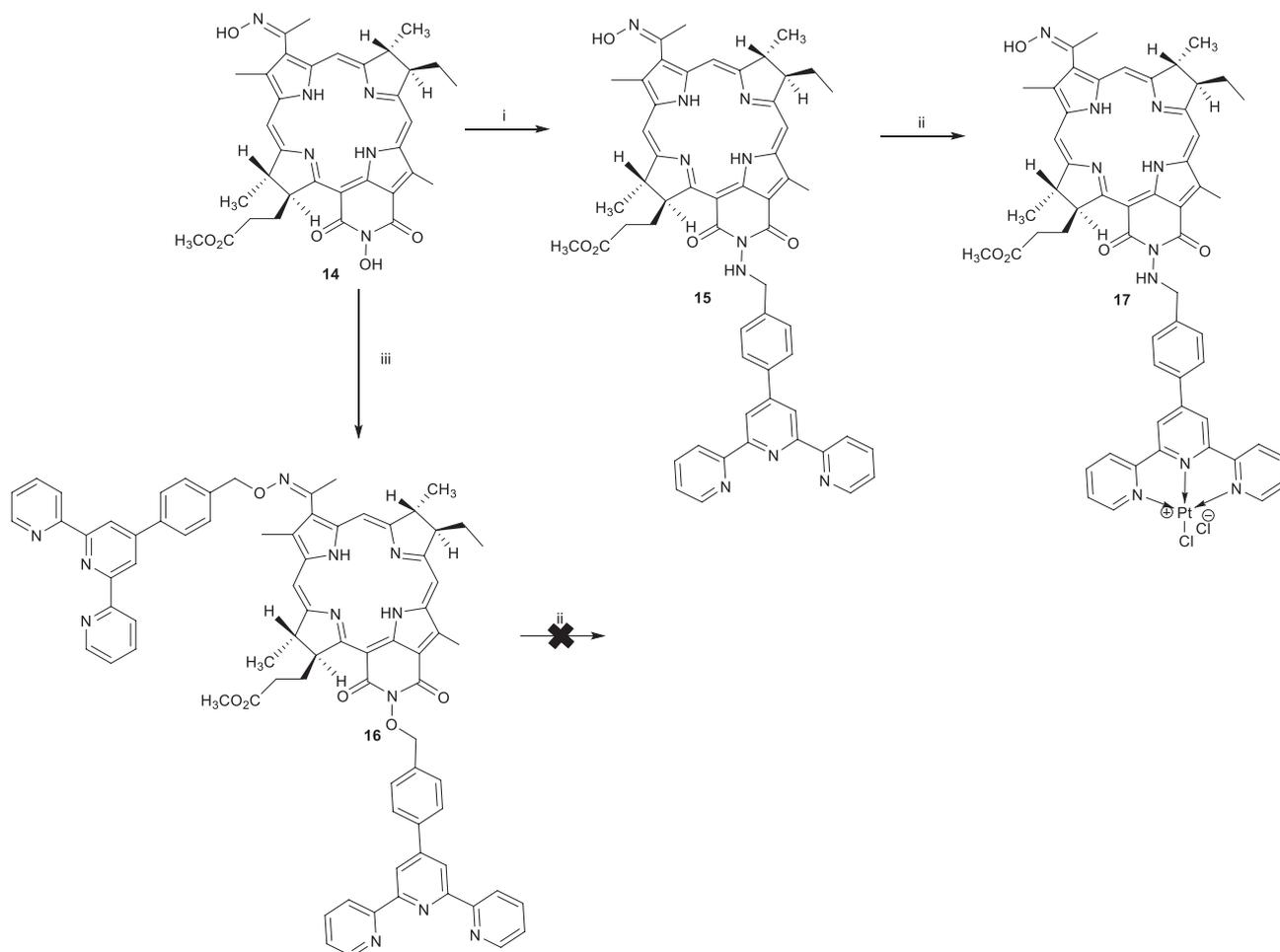


Схема 5. Получение производных *N*-гидроксибактериопурпуринида с терпиридином и его комплекса с Pt(II).

i: 4'-(4-бромометилфенил)-2,2':6',2''-терпиридин, диазабициклоундецен (ДБУ), CHCl<sub>3</sub>, 1 h; ii: K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>], ДМФА/H<sub>2</sub>O, Ar, 75°C, 4 h; iii: 4'-(4-бромометилфенил)-2,2':6',2''-терпиридин (2eq), ДБУ, CHCl<sub>3</sub>, 15 h

Scheme 5. Preparation of derivatives of *N*-OH-bacteriopheophorbtyl with terpyridine and its complex with Pt(II).

i: 4'-(4-bromomethylphenyl)-2,2':6',2''- terpyridine, diazabicycloundecene (DBU), CHCl<sub>3</sub>, 1 h; ii: K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>], DMF/H<sub>2</sub>O, Ar, 75°C, 4 h; iii: 4'-(4-bromomethylphenyl)-2,2':6',2''- terpyridine (2eq), DBU, CHCl<sub>3</sub>, 15 h

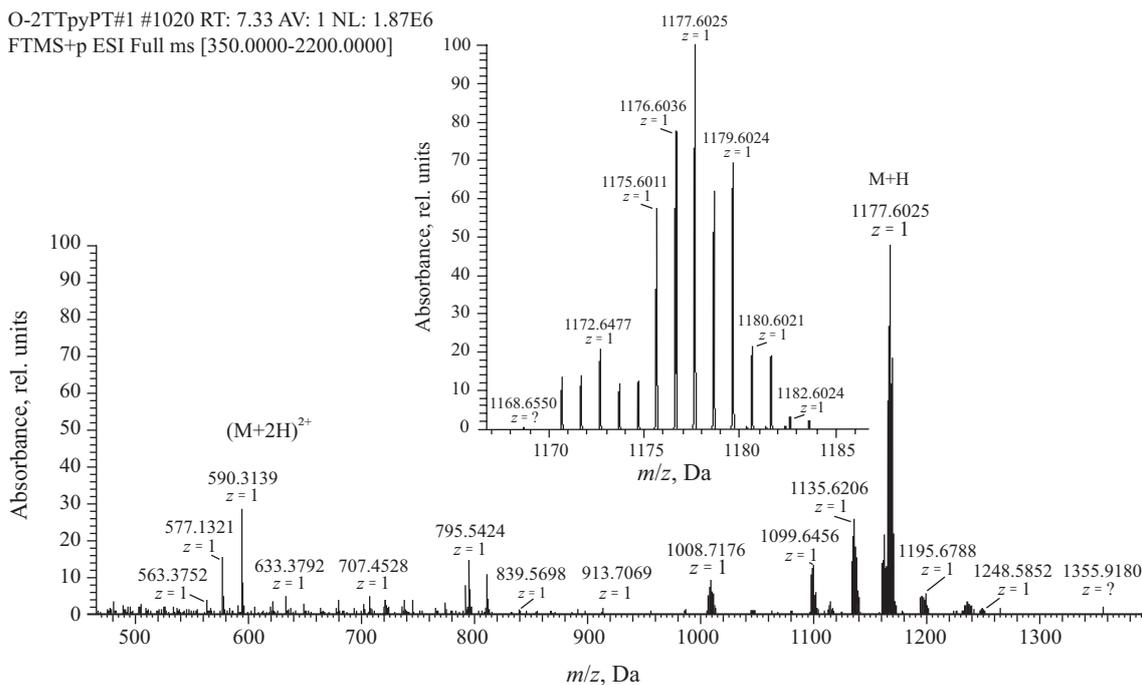


Рис. 11. Спектр ESI-MS для соединения (17)

Fig. 11. ESI-MS spectrum of compound (17)

Таким образом, в результате проделанной работы в структуру природных хлоринов были введены пиридинсодержащие хелаторные группы, представляющие собой остатки изоникотиновой кислоты, фенантролина и терпиридина, имеющие сродство к атому платины и образующие с ним устойчивые комплексы. Полученные металлокомплексы, с одной стороны, могут проявлять фотодинамическую активность при облучении в полосу поглощения использованного хлорина, с другой стороны, комплексы платины имеют цитотоксический эффект, алкилируя ДНК и оказывая антипролиферативное действие. После биологических испытаний и подтверждения синергического действия полученные металлокомплексы можно рассматривать как бинарные фотосенсибилизаторы для фотодинамической и химиотерапии в онкологии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Триметилловый эфир бактериохлорина  $e_6$  (2).** Бактериофеофорбид **a** (1) (250 мг, 0.409 ммоль) растворяли в 28 мл дегазированного ацетона. Реакционную массу дегазировали на ультразвуковой бане 10 мин, после чего барботировали аргон 5 мин при перемешивании. К реакционной массе приливали 28 мл дегазированного водного раствора гидроксида калия (3.64 г, 0.065 моль), после чего реакционную массу нагревали на водяной бане до 51°C в течение 1.5 ч. Контролировали протекание реакции

с помощью ТСХ на силикагеле в системе растворителей  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{MeOH}$  (5 : 1). Далее реакционную массу разбавляли водой и доводили до pH 4.5 соляной кислотой. Выпавший осадок отделяли, приливали к нему водный раствор соляной кислоты с pH 4.6, после чего суспензию центрифугировали в течение 10 мин (6000 об/мин). Супернатант удаляли и повторяли процедуру еще 2 раза. Затем добавляли 15 мл раствора свежеприготовленного диазометана в диэтиловом эфире. Реакционную массу перемешивали 1 ч при комнатной температуре (25°C). Контролировали протекание реакции с помощью ТСХ в системе хлористый метилен/метанол (50 : 1). Было получено 160 мг (80%) соединения **2**.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 9.29 (с, 5-Н), 8.69 (с, 10-Н), 8.63 (с, 20-Н), 5.20 (с, 15- $\text{CH}_2^a$ ), 5.16 (с, 15- $\text{CH}_2^b$ ), 4.38–4.15 (м, 7-Н, 18-Н, 17-Н, 13- $\text{COOCH}_3$ ), 3.76 (м, 15- $\text{COOCH}_3$ ), 3.67 (м, 8-Н), 3.65 (с, 17- $\text{COOCH}_3$ ), 3.61 (с, 2-Ме), 3.37 (с, 12-Ме), 3.21 (с, 3 $^2$ -Ме), 2.38–1.92 (м, 17 $^1$ - $\text{CH}_2$ , 8 $^2$ - $\text{CH}_2$ , 17 $^2$ - $\text{CH}_2$ ), 1.86 (д,  $J = 7.2$  Гц, 7-Ме), 1.67 (д,  $J = 7.1$  Гц, 18-Ме), 1.10 (т,  $J = 7.3$  Гц, 8 $^3$ -Ме), -1.12 (с, NH), -1.20 (с, NH).

Масс-спектр,  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_7 + \text{H}$ : 656.32; найдено: 657.3.

**Конъюгат бактериохлорина с изоникотиновой кислотой (3).** Триметилловый эфир бактериохлорина  $e_6$  (2) (62.4 мг, 0.095 ммоль), гидразид изоникотиновой кислоты (65.15 мг, 0.475 ммоль),  $\text{TosOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (18.07 мг, 0.095 ммоль) растворяли в 2 мл ДМФА, после чего раствор барботировали

аргоном 15 мин. Реакционную массу перемешивали 24 ч при комнатной температуре. Протекание реакции контролировали по ТСХ на силикагеле в системе растворителей  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : MeOH (100 : 1). Продукт очищали с помощью препаративной ТСХ на нейтральной окиси алюминия в системе растворителей хлористый метилен/метанол (80 : 1). Было получено 49.6 мг (79.5%) соединения **3**.

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 9.43 (с, 5-H), 8.77–8.66 (м, N-CH-Nic), 8.37 (д, 20-H), 8.23 (м, CH-Nic), 8.01 (с, NH-Nic), 5.40–5.05 (м,  $15^1\text{-CH}_2$ ), 4.40–4.27 (м, 7-H, 17-H, 18-H), 4.24 (с, 13-COOC $\text{CH}_3$ ), 3.78 (с, 15-COOC $\text{CH}_3$ ), 3.71–3.67 (м, 8-H), 3.66 (с, 17-COOC $\text{CH}_3$ ), 3.40 (с, 2-Me), 3.36 (с, 12-Me), 3.00 (с,  $3^2\text{-Me}$ ), 2.46–1.97 (м,  $8^2\text{-CH}_2$ ,  $17^1\text{-CH}_2$ ,  $17^2\text{-CH}_2$ ), 1.84 (д, 18-Me), 1.71 (д, 7-Me), 1.06 (т,  $8^3\text{-Me}$ ), (–1.61)–(–1.31) (м, NH).

Масс-спектр,  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{43}\text{H}_{49}\text{N}_7\text{O}_7 + \text{H}$ : 775.37; найдено: 776.3.

**Платиновый комплекс бактериохлорина (4).** Нитрат серебра (2.82 мг, 0.017 ммоль) и цисплатин (5 мг, 0.011 ммоль) суспендировали в 1.5 мл ДМФА в инертной среде без доступа света, после чего смесь перемешивали 12 ч при комнатной температуре. Затем суспензию центрифугировали 5 мин (10000 об/мин), после чего супернатант добавляли к соединению **7** (5 мг, 0.007 ммоль). Раствор перемешивали 12 ч в атмосфере аргона без доступа света при комнатной температуре. Протекание реакции контролировали по ТСХ в системе растворителей хлористый метилен/метанол (10 : 1). После окончания реакции реакционную массу упаривали в вакууме масляного насоса. Было получено 4.98 мг (99.6%) соединения **4**.

Масс-спектр,  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{43}\text{H}_{49}\text{N}_7\text{O}_7\text{PtClNO}_3(\text{NH}_2)_2 + \text{H}$ : 1118.292; найдено: 1118.3.

**Триметилловый эфир 3-формилхлорина  $e_6$  (6).** Триметилловый эфир хлорина  $e_6$  (**5**) (498 мг, 0.780 ммоль) растворяли в 20 мл ТГФ, добавляли раствор  $\text{NaIO}_4$  (670 мг, 3.133 ммоль) в 5 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и 300 мкл раствора  $\text{OsO}_4$  (2.75 г, 0.039 ммоль) в 90 мл хлористого метилена. Реакцию проводили путем перемешивания в атмосфере аргона и охлаждения до  $0^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Ход реакции контролировали по данным ТСХ в системе гексан/этилацетат (1 : 1). Затем к реакционной смеси добавляли насыщенный раствор  $\text{NaHSO}_3$  в 10 мл метанола и перемешивали еще 15 мин. Реакционную смесь экстрагировали хлористым метиленом (1  $\times$  30 мл). Полученный экстракт промывали водой (3  $\times$  100 мл), сушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и выпаривали при пониженном давлении. Продукт был выделен методом колоночной хроматографии в системе гексан/этилацетат (2 : 1) и был кристаллизован из хлористого метилена на часовом

стекле. Было получено 206 мг (41.0%) соединения **6** в виде фиолетовых кристаллов.

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.66–1.79 (м, 6H,  $8^2\text{-CH}_3$ ,  $18^3\text{-CH}_3$ ), 2.12–2.30 (м, 2H,  $17^2\text{-CH}_2$ ), 2.50–2.66 (м, 1H,  $17^1\text{-CH}_2$ ), 3.33 (с, 3H,  $7^1\text{-CH}_3$ ), 3.57 (с, 3H,  $2^1\text{-CH}_3$ ), 3.59 (кв,  $J = 7.2$  Гц, 2H,  $8^1\text{-CH}_2$ ), 3.64 (с, 3H,  $12^1\text{-CH}_3$ ), 3.80 (с, 3H,  $15^3\text{-CH}_3$ ), 3.83 (с, 3H,  $17^4\text{-CH}_3$ ), 4.27 (с, 3H,  $13^2\text{-CH}_3$ ), 4.39–4.52 (м, 2H, 17-H, 18-H), 5.25 (д,  $J = 18.8$  Гц, 1H,  $15^1\text{-CH}_2$ ), 5.38 (д,  $J = 18.8$  Гц, 1H,  $15^1\text{-CH}_2$ ), 8.94 (с, 1H, 20-H), 9.67 (с, 1H, 5-H), 10.27 (с, 1H, 10-H), 11.55 (с, 1H,  $3^1\text{-CH}$ ).

Масс-спектр,  $m/z$ :  $[\text{M}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_7^+$ : 640.290, найдено: 640.909  $[\text{M}]^+$ .

Ультрафиолетовое и видимое излучение (ultraviolet-visible, UV/VIS) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), длины волн максимумов  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\log_\epsilon$ ): 416 (4.24), 512 (3.28), 547 (3.36), 634 (3.06), 691 (3.98).

**Конъюгат хлорина с изоникотиновой кислотой (7).** Формильное производное хлорина  $e_6$  (**6**) (62.4 мг, 0.095 ммоль), гидразид изоникотиновой кислоты (65.15 мг, 0.475 ммоль), диазабициклоундецен (18.07 мг, 0.095 ммоль) растворяли в 3 мл ДМФА, после чего раствор барботировали аргоном 10 мин. Реакционную массу перемешивали 36 ч при комнатной температуре. Протекание реакции контролировали по ТСХ на силикагеле в системе растворителей хлористый метилен/метанол (100 : 1). Продукт был выделен с помощью препаративной ТСХ на нейтральной окиси алюминия в системе растворителей  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : MeOH (80 : 1). Получено 52.7 мг (81.3%) соединения **7**.

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 9.43 (с, 5-H), 8.77–8.66 (м, N-CH-Nic), 8.37 (д, 20-H), 8.23 (м, CH-Nic), 8.01 (с, NH-Nic), 5.40–5.05 (м,  $15^1\text{-CH}_2$ ), 4.40–4.27 (м, 7-H, 17-H, 18-H), 4.24 (с, 13-COOC $\text{CH}_3$ ), 3.78 (с, 15-COOC $\text{CH}_3$ ), 3.71–3.67 (м, 8-H), 3.66 (с, 17-COOC $\text{CH}_3$ ), 3.40 (с, 2-Me), 3.36 (с, 12-Me), 3.00 (с,  $3^2\text{-Me}$ ), 2.46–1.97 (м,  $8^2\text{-CH}_2$ ,  $17^1\text{-CH}_2$ ,  $17^2\text{-CH}_2$ ), 1.84 (д, 18-Me), 1.71 (д, 7-Me), 1.06 (т,  $8^3\text{-Me}$ ), (–1.61)–(–1.31) (м, NH).

Масс-спектр,  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_7\text{O}_7 + \text{H}$ : 759.421; найдено: 760.5.

**Платиновый комплекс монопиридинного производного хлорина (8).** Нитрат серебра (2.82 мг, 0.017 ммоль) и цисплатин (5 мг, 0.011 ммоль) суспендировали в 1 мл ДМФА в инертной среде без доступа света, после чего смесь перемешивали 12 ч при комнатной температуре. Затем суспензию центрифугировали 5 мин (10000 об/мин), после чего супернатант добавляли к соединению **7** (5 мг, 0.007 ммоль). Раствор перемешивали в атмосфере аргона без доступа света 12 ч при комнатной температуре. Протекание реакции контролировали по ТСХ в системе растворителей хлористый метилен/метанол (10 : 1). После

окончания реакции реакцию массу упаривали в вакууме масляного насоса. Было получено 5.54 мг (99.7%) соединения **8**.

Масс-спектр,  $m/z$ :  $[M+H]^+$  рассчитано для  $C_{42}H_{44}N_7O_7PtClNO_3(NH_2)_2 + H$ : 1204.3243; найдено: 1204.3232.

**Триметиловый эфир 3-(фенантролиноимидазол-2-ил) хлорина  $e_6$  (**9**)**. К раствору соединения **6** (25 мг, 0.039 ммоль) в смеси  $CHCl_3/AcOH$  (5%) добавляли фенантролиндион (16.4 мг, 0.078 ммоль) и  $NH_4OAc$  (60.2 мг, 0.781 ммоль) в два приема с интервалом в 7 ч при кипячении. Ход реакции контролировали по данным ТСХ в системе гексан/этилацетат (1 : 1). По окончании реакции смесь промывали насыщенным раствором  $NaCl$ , сушили над безводным  $Na_2SO_4$  и упаривали при пониженном давлении. Продукт выделяли методом препаративной ТСХ в системе хлористый метилен/метанол (50 : 1) и кристаллизовали из хлористого метилена на часовом стекле. Было получено 24.8 мг (77%) соединения **9**.

$^1H$  ЯМР-спектр ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): -2.18 (с, 1H, NH), 1.39 (т,  $J = 7.6$  Гц, 3H,  $8^2-CH_3$ ), 1.94 (д,  $J = 7.2$  Гц, 3H,  $18^3-CH_3$ ), 2.72–3.02 (м, 4H,  $17^1-CH_2$ ,  $17^2-CH_2$ ), 3.22 (с, 3H,  $7^1-CH_3$ ), 3.44 (с, 3H,  $2^1-CH_3$ ), 3.76 (с, 2H,  $17^1-CH_3$ ), 3.95 (с, 3H,  $12^1-CH_3$ ), 4.38 (с, 3H,  $13^2-CH_3$ ), 4.53 (д,  $J = 10.1$  Гц, 1H, 17-H), 4.62 (д,  $J = 7.3$  Гц, 1H, 18-H), 5.54–5.31 (м, 2H,  $15^1-CH_2$ ), 6.83 (с, 1H, NH), 7.47 (с, 2H, Ph-H<sup>2</sup>), 8.09 (с, 2H, Ph-H<sup>1</sup>), 8.76 (с, 2H, Ph-H<sup>3</sup>), 8.85 (с, 1H, 20-H), 9.09 (с, 1H, 5-H), 10.50 (с, 1H, 10-H).

Масс-спектр,  $m/z$ :  $[M]^+$ : рассчитано для  $C_{48}H_{46}N_8O_6^+$ : 832.361; найдено: 832.300.

UV/VIS ( $CH_2Cl_2$ ),  $\lambda_{max}$ , нм ( $\epsilon \times 10^{-3}$ ,  $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ): 413 (5.49), 508 (4.50), 543 (4.55), 631 (4.14), 688 (5.19).

Высокоэффективная жидкостная хроматография — масс-спектрометрия (high performance liquid chromatography — mass spectrometry, HPLC-MS) ( $CH_3CN$ ), время удерживания  $t_R$ , мин ( $m/z$ ): 10.95 (832.3445).

**Платиновый комплекс триметилового эфира 3-(фенантролиноимидазол-2-ил) хлорина  $e_6$  (**10**)**. К соединению **9** (32 мг, 0.039 ммоль) растворенном в 4 мл ДМФА, добавляли раствор  $K_2[PtCl_4]$  (24 мг, 0.058 ммоль) в 1 мл  $H_2O$ . Реакцию проводили при перемешивании в течение 18 ч. Ход реакции контролировали по данным ТСХ в системе хлористый метилен/метанол (20 : 1). Реакционную массу экстрагировали хлористым метиленом, полученный экстракт 3 раза промывали насыщенным раствором  $NaCl$ . Сушили над безводным  $Na_2SO_4$  и упаривали при пониженном давлении. Далее продукт выделяли методом препаративной ТСХ в системе хлористый метилен/метанол (20 : 1) и кристаллизовали из хлористого метилена на часовом стекле. Было получено 6.4 мг (15%) соединения **10**.

Масс-спектр,  $m/z$ :  $[M]^+$ : рассчитано для  $C_{48}H_{46}N_8O_6Cl_3Pt^+$ : 1097.256; найдено: 1097.260.

HPLC-MS ( $CH_3CN$ ),  $t_R$ , мин ( $m/z$ ): 8,63 (1097.2603).

**Метиловый эфир 13,15-(*N*-(4-(2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)бензил)амино)циклоимида бактериохлорина (**12**)**. Метиловый эфир 13,15-(*N*-амино)-циклоимид бактериохлорина **11** (15 мг, 0.025 ммоль), *N,N*-диизопропилэтиламин (9.6 мкл, 0.055 ммоль) и 4'-(4-бромометилфенил)-2,2':6',2''-терпиридин (11.1 мг, 0.028 ммоль) растворяли в 15 мл ТГФ и кипятили в течение 8 ч в токе аргона. Реакционную смесь разбавляли 10 мл хлороформа и промывали водой в объеме 50 мл. Органический слой сушили над безводным  $Na_2SO_4$  и упаривали на роторном испарителе. Остаток был очищен с помощью препаративной ТСХ на нейтральной окиси алюминия в системе хлористый метилен/метанол (200 : 1). Было получено 14.4 мг (63%) соединения **12**.

$^1H$  ЯМР-спектр ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.), терпиридиновый фрагмент (ТТру): 9.19 (1H, с, 10-H), 8.79 (1H, с, 5-H), 8.75–8.55 (9H, м, 20-H и ТТру-H), 7.94–7.79 (4H, ТТру-H), 7.36–7.31 (2H, м, ТТру-H), 5.22 (1H, м, 17-H), 4.56 (2H, с, ТТру- $CH_2$ ), 4.27 (1H, м, 18-H), 4.08 (1H, м, 7-H), 3.88 (1H, м, 8-H), 3.71 (3H, с, 12- $CH_3$ ), 3.57 (3H, с, 17<sup>5</sup>- $CH_3$ ), 3.53 (3H, с, 2- $CH_3$ ), 3.17 (3H, с, 3<sup>2</sup>- $CH_3$ ), 2.61 (2H, м, 8<sup>1</sup>- $CH_2$ ), 2.39 (2H, м, 17<sup>2</sup>- $CH_2$ ), 2.04 (2H, м, 17<sup>1</sup>- $CH_2$ ), 1.81 (3H, д,  $J = 7$  Гц, 7- $CH_3$ ), 1.69 (3H, д,  $J = 7.8$  Гц, 18- $CH_3$ ), 1.11 (3H, т,  $J = 7.4$  Гц, 8<sup>2</sup>- $CH_3$ ), -0.34 (1H, уш.с., с, NH), -0.56 (1H, уш.с., с, NH).

ESI-HRMS,  $m/z$ :  $[M+H]^+$ : рассчитано для  $C_{56}H_{53}N_9O_5 + H$ : 932.42; найдено: 932.42.

UV/VIS ( $CH_2Cl_2$ ),  $\lambda_{max}$ , нм ( $\epsilon \times 10^{-3}$ ,  $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ): 365 (49.2), 417 (42.7), 551(33.4), 828(40.5).

**Платиновый комплекс соединения **12** (**13**)**. Соединение **12** (3.5 мг, 0.0037 ммоль) растворяли в 2 мл ДМФА.  $K_2[PtCl_4]$  (1.7 мг, 0.0041 ммоль) растворяли в 0.5 мл воды и добавляли к раствору ДМФА. Реакционную смесь перемешивали при 75°C в течение 6 ч, разбавляли 10 мл хлороформа и промывали водой в объеме 50 мл. Органический слой сушили над безводным  $Na_2SO_4$  и упаривали на роторном испарителе. Было получено 0.9 мг (21%) соединения **13**.

UV/VIS ( $CH_2Cl_2$ ),  $\lambda_{max}$ , нм ( $\epsilon \times 10^{-3}$ ,  $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ): 349 (46.2), 368 (83.7), 418 (42.7), 541(33.4), 799 (40.5).

ESI-HRMS,  $m/z$ :  $[M+H]^+$ : рассчитано для  $C_{56}H_{53}Cl_2N_9O_5Pt + H$ : 1162.4170; найдено: 1162.4248.

**Метиловый эфир оксима 13,15-(*N*-(4-(2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)бензил)окси)циклоимида бактериохлорина (**15**)**. Метиловый эфир 13,15-(*N*-гидрокси)-циклоимид бактериохлорина **14** [28] (28.9 мг, 0.046 ммоль), диазабициклоундецен (13.8 мкл, 0.092 ммоль) и 4'-(4-бромометилфенил)-2,2':6',2''-терпиридин (20.4 мг, 0.042 ммоль) растворяли в 3 мл хлороформа

и перемешивали в течение 1 ч. Реакционную смесь промывали водой в объеме 30 мл. Органический слой сушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на роторном испарителе. Остаток был очищен с помощью препаративной ТСХ на нейтральной окиси алюминия в системе хлористый метилен/метанол (200 : 1). Было получено 29.8 мг (66%) соединения **15**.

$^1\text{H}$  ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.80 (1H, с, 5-H), 8.75–8.36 (10H, м, 10-H, 20-H и ТТру-Н), 7.99–7.71 (4H, м,  $J = 8$  Гц, ТТру-Н), 7.43–7.35 (2H, м, ТТру-Н), 5.18 (1H, м, 17-H), 4.27–4.22 (2H, м, ТТру- $\text{CH}_2$ ), 4.19–4.10 (2H, м, 7-H, 18-H), 4.05 (1H, м, 8-H), 3.58 (3H, с, 12- $\text{CH}_3$ ), 3.50 (3H, с, 17<sup>5</sup>- $\text{CH}_3$ ) 3.22 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ), 2.78 (3H, с, 3<sup>2</sup>- $\text{CH}_3$ ), 2.32 (2H, м, 17<sup>2</sup>- $\text{CH}_2$ ), 2.22 (2H, м, 8<sup>1</sup>- $\text{CH}_2$ ), 2.02 (2H, м, 17<sup>1</sup>- $\text{CH}_2$ ), 1.95 (3H, д,  $J = 7.3$  Гц, 7- $\text{CH}_3$ ), 1.75 (3H, д,  $J = 7$  Гц, 18- $\text{CH}_3$ ), 1.09 (3H, т,  $J = 7.3$  Гц, 8<sup>2</sup>- $\text{CH}_3$ ), 0.03 (1H, уш.с., с, NH), –0.23 (1H, уш.с., с, NH).

UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\epsilon \times 10^{-3}$ ,  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): 349 (46.2), 368 (83.7), 418 (42.7), 541(33.4), 799 (40.5).

ESI-HRMS,  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : рассчитано для  $\text{C}_{56}\text{H}_{53}\text{N}_9\text{O}_6 + \text{H}$ : 948.41; найдено: 948.40.

**Метилловый эфир 13,15-(*N*-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)бензил)окси)циклоимида 3-девинил-3-(((4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)бензил)окси)имино)бактериохлорина (16).** Метилловый эфир 13,15-(*N*-гидрокси)циклоимид бактериохлорина **14** (30 мг, 0.048 ммоль), диазабициклоундецен (28.6 мкл, 0.191 ммоль) и 4'-(4-бромометилфенил)-2,2':6',2''-терпиридин (38.6 мг, 0.096 ммоль) растворяли в 3 мл хлороформа и перемешивали в течение 15 ч при кипячении. Реакционную смесь промывали водой в объеме 30 мл. Органический слой сушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на роторном испарителе. Остаток был очищен с помощью препаративной ТСХ на нейтральной окиси алюминия в системе хлористый метилен/метанол (200 : 1). Было получено 23.1 мг (38%) соединения **16**.

$^1\text{H}$  ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 9.15 (1H, с, 10-H), 8.70 (1H, с, 5-H), 8.69–7.53 (27H, м, 20-H и ТТру-Н), 5.30 (1H, м, 17-H), 4.92 (2H, м, ТТру- $\text{CH}_2$ ), 4.23 (2H, м, 7-H, 18-H), 4.10 (1H, м, 8-H), 3.89 (2H, м, ТТру- $\text{CH}_2$ '), 3.73 (3H, с, 12- $\text{CH}_3$ ), 3.65 (3H, с, 17<sup>5</sup>- $\text{CH}_3$ ) 3.55 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ), 3.24 (3H, с, 3<sup>2</sup>- $\text{CH}_3$ ), 3.27–2.12 (4H, м, 8<sup>1</sup>- $\text{CH}_2$ , 17<sup>2</sup>- $\text{CH}_2$ ), 1.98 (2H, м, 17<sup>1</sup>- $\text{CH}_2$ ), 1.75 (3H, д,  $J = 7.3$  Гц, 7- $\text{CH}_3$ ), 1.72 (3H, д,  $J = 7.2$  Гц, 18- $\text{CH}_3$ ), 1.08 (3H, т,  $J = 7.4$  Гц, 8<sup>2</sup>- $\text{CH}_3$ ), –0.26 (1H, уш.с., с, NH), –0.64 (1H, уш.с., с, NH).

ESI-HRMS,  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : рассчитано для  $\text{C}_{56}\text{H}_{53}\text{N}_9\text{O}_6 + \text{H}$ : 1268.91; найдено: 1268.92.

**Платиновый комплекс соединения 15 (17).** Соединение **15** (15 мг, 0.016 ммоль) растворяли в 2 мл ДМФА.  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  (9.86 мг, 0.024 ммоль) растворяли в 0.5 мл воды и добавляли к раствору ДМФА.

Реакционную смесь перемешивали при 75°C в течение 6 ч, затем смесь разбавляли 10 мл хлороформа и промывали водой в объеме 50 мл. Органический слой сушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на роторном испарителе. Было получено 3.5 мг (18%) соединения **17**.

UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\epsilon \times 10^{-3}$ ,  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): 349 (46.2), 368 (83.7), 418 (42.7), 541(33.4), 799 (40.5).

ESI-HRMS,  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : рассчитано для  $\text{C}_{56}\text{H}_{53}\text{Cl}_2\text{N}_9\text{O}_6\text{Pt} + \text{H}$ : 1177.63; найдено: 1177.60.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе настоящей работы был получен ряд платиновых комплексов пиридинсодержащих производных природных хлоринов и бактериохлоринов для потенциального применения в комбинированной терапии в онкологии. Структура всех полученных соединений надежно подтверждена комплексом физико-химических методов анализа. Показана высокая хелатирующая способность пиридинсодержащих производных природных хлоринов. Планируется передача лидерных соединений на биологические исследования фотоиндуцированной и темновой цитотоксичности, а также для определения противоопухолевой эффективности на организменном уровне.

## Благодарности

Данная исследовательская работа была проведена по проекту «Радиофармпрепараты 2024» в рамках реализации Программы стратегического академического лидерства РТУ МИРЭА «Приоритет-2030».

## Acknowledgments

This research work was conducted within the “Radiopharmaceuticals 2024” project implemented under the “Priority 2030” Strategic Academic Leadership Program of the RTU MIREA.

## Вклад авторов

**Н.С. Кири́н** — сбор и обработка материала по терпиридиновым производным природных бактериохлоринов и их металлокомплексов, фенантролинсодержащему природному хлорину и его металлокомплексу, написание текста статьи.

**П.В. Островерхов** — сбор и обработка материала по изоникотинилсодержащим производным природных хлоринов и бактериохлоринов и их металлокомплексов.

**М.Н. Усачев** — подбор оптимальных условий и проведение хроматографической очистки полученных соединений.

**К.П. Бирин** — научное консультирование на всех этапах работы.

**М.А. Грин** — концепция, идея и дизайн исследования, сбор и обработка материала.

## Authors' contributions

**N.S. Kirin** — data collecting and processing on terpyridine derivatives of natural bacteriochlorins and their metal complexes, phenanthroline-containing natural chlorin and its metal complex, and writing the text of the article.

**P.V. Ostroverkhov** — data collecting and processing on isonicotinyln-containing derivatives of natural chlorins and bacteriochlorins and their metal complexes.

**M.N. Usachev** — selection of optimal conditions and chromatographic purification of the compounds obtained.

**K.P. Birin** — scientific consulting at all stages of the work.

**M.A. Grin** — concept, idea, and design of research, data collecting and processing.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare no conflicts of interest.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Schirmmacker V. From chemotherapy to biological therapy: A review of novel concepts to reduce the side effects of systemic cancer treatment (Review). *Int. J. Oncol.* 2019;54(2):407–419. <https://doi.org/10.3892/ijo.2018.4661>
- Sun J., Wei Q., Zhou Y., Wang J., Liu Q., Xu H. A systematic analysis of FDA-approved anticancer drugs. *BMC Syst. Biol.* 2017;11(s5):87. <https://doi.org/10.1186/s12918-017-0464-7>
- Zheng W., Zhao Y., Luo Q., Zhang Y., Wu K., Wang F. Multi-targeted anticancer agents. *Curr. Top. Med. Chem.* 2017;17:3084–3098. <https://doi.org/10.2174/1568026617666170707124126>
- Rosenberg B., Van Camp L., Krigas T. Inhibition of cell division in *Escherichia coli* by electrolysis products from a platinum electrode. *Nature.* 1965;205(4972):698–699. <https://doi.org/10.1038/205698a0>
- Zeng Q., Li X., Xie S., Xing D., Zhang T. Specific disruption of glutathione-defense system with activatable single molecule-assembled nanoprodrug for boosted photodynamic/chemotherapy eradication of drug-resistant tumors. *Biomaterials.* 2022;290:121867. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2022.121867>
- Tanaka M., Sasaki M., Suzuki T., Nishie H., Kataoka H. Combination of talaporfin photodynamic therapy and Poly (ADP-Ribose) polymerase (PARP) inhibitor in gastric cancer. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 2021;539:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2020.12.073>
- Ahn T.G., Jung J.M., Lee E.J., Choi J.H. Effects of cisplatin on photosensitizer-mediated photodynamic therapy in breast tumor-bearing nude mice. *Obstet. Gynecol. Sci.* 2019;62(2):112–119. <https://doi.org/10.5468/ogs.2019.62.2.112>
- Kaplan M.A., Galkin V.N., Romanenko Yu.S., Drozhzhina V.V., Arkhipov L.M. Combination photodynamic therapy sarcomas M-1 in combination with chemotherapy. *Radiation and Risk.* 2016;25(4):90–99. <https://doi.org/10.21870/0131-3878-2016-25-4-90-99>
- Brunner H., Maiterth F., Treitinger B. Synthese und Antitumoraktivität neuer Porphyrin-Platin(II)-Komplexe mit an den Porphyrin-Seitenketten gebundenem cytostatischen Platin-Rest. *Chemische Berichte.* 1994;127(11):2141–2149. <https://doi.org/10.1002/cber.1491271109>
- Brunner H., Obermeier H., Szeimies R.M. Platin(II)-Komplexe mit Porphyrinliganden: Synthese und Synergismen bei der photodynamischen Tumortherapie. *Chemische Berichte.* 1995;128(2):173–181. <https://doi.org/10.1002/cber.19951280215>
- Lottner C., Bart K.C., Bernhardt G., Brunner H. Hematoporphyrin-derived soluble porphyrin-platinum conjugates with combined cytotoxic and phototoxic antitumor activity. *J. Med. Chem.* 2002;45(10):2064–2078. <https://doi.org/10.1021/jm0110688>
- Brunner H., Schellerer K.M. New porphyrin platinum conjugates for the cytostatic and photodynamic tumor therapy. *Inorg. Chim. Acta.* 2003;350:39–48. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(02\)01490-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(02)01490-1)
- Lottner C., Bart K.C., Bernhardt G., Brunner H. Soluble tetraarylporphyrin-platinum conjugates as cytotoxic and phototoxic antitumor agents. *J. Med. Chem.* 2002;45(10):2079–2089. <https://doi.org/10.1021/jm0110690>
- Mao J., Zhang Y., Zhu J., Zhang C., Guo Z. Molecular combo of photodynamic therapeutic agent silicon(IV) phthalocyanine and anticancer drug cisplatin. *Chem. Commun.* 2009;(8):908–910. <https://doi.org/10.1039/B817968A>
- Naik A., Rubbiani R., Gasser G., Spingler B. Visible-light-induced annihilation of tumor cells with platinum-porphyrin conjugates. *Angew. Chem.* 2014;126(27):7058–7061. <https://doi.org/10.1002/ange.201400533>
- Alberto M.E., Adamo C. Synergistic Effects in Pt<sup>II</sup>-Porphyrinoid Dyes as Candidates for a Dual-Action Anticancer Therapy: A Theoretical Exploration. *Chemistry. Eur. J.* 2017;23(60):15124–15132. <https://doi.org/10.1002/chem.201702876>
- Abu-Surrah A.S., Kettunen M. Platinum group antitumor chemistry: design and development of new anticancer drugs complementary to cisplatin. *Curr. Med. Chem.* 2006;13(11):1337–1357. <https://doi.org/10.2174/092986706776872970>
- Le N.A., Babu V., Kalt M., et al. Photostable platinated bacteriochlorins as potent photodynamic agents. *J. Med. Chem.* 2021;64(10):6792–6801. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.1c00052>
- Arnaut L.G., Pereira M.M., Dabrowski M., et al. Photodynamic therapy efficacy enhanced by dynamics: the role of charge transfer and photostability in the selection of photosensitizers. *Chemistry. Eur. J.* 2014;20(18):5346–5357. <https://doi.org/10.1002/chem.201304202>
- Grin M., Mironov A., Shtil A. Bacteriochlorophyll *a* and its derivatives: chemistry and perspectives for cancer therapy. *Anti-Cancer Agents Med. Chem.* 2012;8(6):683–697. <http://doi.org/10.2174/187152008785133128>
- Psocka M., Martinkova M., Gonda J. A Lemieux–Johnson oxidation of shikimic acid derivatives: facile entry to small library of protected (2*S*,3*S*,4*R*)-2,3,4,7-tetrahydroxy-6-oxoheptanals. *Chem. Pap.* 2017;71(4):709–719. <https://doi.org/10.1007/s11696-016-0004-8>
- Crossley M.J., McDonald J.A. Fused porphyrin-imidazole systems: new building blocks for synthesis of porphyrin arrays. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 1999;(17):2429–2431. <https://doi.org/10.1039/A905507J>
- Hayashi H., Touchy A.S., Kinjo Y., et al. Triarylamine-Substituted Imidazole- and Quinoxaline-Fused Push-Pull Porphyrins for Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem.* 2013;6(3):508–517. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200869>
- Lee S.-H., Larsen A.G., Ohkubo K., et al. Long-lived long-distance photochemically induced spin-polarized charge separation in  $\beta,\beta'$ -pyrrolic fused ferrocene-porphyrin-fullerene systems. *Chem. Sci.* 2012;3(1):257–269. <https://doi.org/10.1039/C1SC00614B>

25. Sokhraneva V.A., Yusupova D.A., Boriskin V.S., Groza N.V. Obtaining substituted phenol derivatives with potential antimicrobial activity. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(3):210–230. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-3-210-230>
26. Mironov A.F., Grin M.A., Pantushenko I.V., *et al.* Synthesis and Investigation of photophysical and biological properties of novel S-containing bacteriopurpurinimides. *J. Med. Chem.* 2017;60(24):10220–10230. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.7b00577>
27. Grin M., Ostroverkhov P., Suvorov N., *et al.* Potential agents for combined photodynamic and chemotherapy in oncology based on Pt(II) complexes and pyridine-containing natural chlorins. *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2023;27(01n04):728–740. <https://doi.org/10.1142/S1088424623500761>
28. Grin M.A., Reshetnikov R.I., Yakubovskaya R.I., *et al.* Novel bacteriochlorophyll-based photosensitizers and their photodynamic activity. *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2014;18(01n02):129–138. <https://doi.org/10.1142/S1088424613501265>

## Об авторах

**Кирин Никита Сергеевич**, аспирант, старший преподаватель кафедры химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии им. Н.А. Преображенского, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: n-kirin97@mail.ru. Scopus Author ID 57219094144, ResearcherID AAA-7238-2020, <https://orcid.org/0000-0001-9591-403X>

**Островерхов Петр Васильевич**, к.х.н., преподаватель кафедры химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии им. Н.А. Преображенского, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: mrp\_ost@mail.ru. Scopus Author ID 57194061159, <https://orcid.org/0000-0001-5778-4510>

**Усачев Максим Николаевич**, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии им. Н.А. Преображенского, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: maximus021989@mail.ru. Scopus Author ID 57387781000, SPIN-код РИНЦ 8025-8073, <https://orcid.org/0000-0002-8266-6337>

**Бирин Кирилл Петрович**, д.х.н., доцент кафедры химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии им. Н.А. Преображенского, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86); ведущий научный сотрудник лаборатории новых физико-химических проблем, ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук» (119071, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4), E-mail: kirill.birin@gmail.com. Scopus Author ID 6508264517, ResearcherID O-4758-2016, SPIN-код РИНЦ 3279-9050, <https://orcid.org/0000-0001-6951-2440>

**Грин Михаил Александрович**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии им. Н.А. Преображенского, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: michael\_grin@mail.ru. Scopus Author ID 6603356480, SPIN-код РИНЦ 2212-1579, <https://orcid.org/0000-0002-4333-4516>

## About the authors

**Nikita S. Kirin**, Postgraduate Student, Senior Lecturer, N.A. Preobrazhensky Department of Chemistry and Technology of Biologically Active Compounds, Medical and Organic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: n-kirin97@mail.ru. Scopus Author ID 57219094144, ResearcherID AAA-7238-2020, <https://orcid.org/0000-0001-9591-403X>

**Petr V. Ostroverkhov**, Cand. Sci. (Chem.), Lecturer, N.A. Preobrazhensky Department of Chemistry and Technology of Biologically Active Compounds, Medical and Organic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: mrp\_ost@mail.ru. Scopus Author ID 57194061159, <https://orcid.org/0000-0001-5778-4510>

**Maxim N. Usachev**, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, N.A. Preobrazhensky Department of Chemistry and Technology of Biologically Active Compounds, Medical and Organic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: maximus021989@mail.ru. Scopus Author ID 57387781000, RSCI SPIN-code 8025-8073, <https://orcid.org/0000-0002-8266-6337>

**Kirill P. Birin**, Dr. Sci. (Chem.), Associate Professor, N.A. Preobrazhensky Department of Chemistry and Technology of Biologically Active Compounds, Medical and Organic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia); Leading Researcher, Laboratory of New Physico-Chemical Problems, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (31-4, Leninskii pr., Moscow, 119071, Russia). E-mail: kirill.birin@gmail.com. Scopus Author ID 6508264517, ResearcherID O-4758-2016, RSCI SPIN-code 3279-9050, <https://orcid.org/0000-0001-6951-2440>

**Mikhail A. Grin**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the N.A. Preobrazhensky Department of Chemistry and Technology of Biologically Active Compounds, Medical and Organic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: michael\_grin@mail.ru. Scopus Author ID 6603356480, RSCI SPIN-code 2212-1579, <https://orcid.org/0000-0002-4333-4516>

Химия и технология лекарственных препаратов  
и биологически активных соединений  
Chemistry and technology of medicinal compounds  
and biologically active substances

УДК 661.12.01:66.047.596

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-327-336>

EDN PVTYUQ



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## Исследование ингаляционных микропорошков, полученных методом распылительной сушки

Л.А. Щербакова<sup>✉</sup>, А.И. Сайтгареева, М.Г. Гордиенко, Р.Р. Сафаров

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

<sup>✉</sup> Автор для переписки, e-mail: [shcherbakova.l.a@muctr.ru](mailto:shcherbakova.l.a@muctr.ru)

### Аннотация

**Цели.** Исследовать влияние типа материала, формирующего каркас частицы, концентрации вспомогательных веществ и параметров распылительной сушки на характеристики порошка для ингаляций. Проверить ингаляционный состав на стабильность в стрессовых условиях.

**Методы.** Для получения порошковых композиций с требуемыми характеристиками для ингаляционной терапии использовалась распылительная сушка. Были проведены микроскопические и аналитические исследования частиц сухого порошка. Статистический анализ позволил оценить влияние факторов на характеристики получаемого порошка для ингаляций и проранжировать их по значимости. Было проведено исследование стабильности порошков, полученных после распылительной сушки.

**Результаты.** Методами математической статистики удалось установить оптимальные параметры получения порошков для ингаляции: расход сушильного агента составил 37 м<sup>3</sup>/ч; расход сжатого воздуха, подаваемого на форсунку — 601 л/ч; температура сушильного агента на входе в камеру — 150°C; расход раствора — 45% от мощности встроенного насоса (16.3 г/мин для данного состава композиции); концентрация L-лейцина — 10 мас. %; соотношение компонентов матрицы поливинилпирролидон К-30/маннитол = 1 : 3. При данных условиях, а также при условиях 2-х экспериментов дополнительно выбранных из плана исследований, была проведена наработка композиции с изониазидом в качестве активного вещества и проведен анализ полученных порошков, что позволило подтвердить корректность рекомендованных параметров.

**Выводы.** Подбор состава композиций и условий распылительной сушки является многокритериальной задачей. Характеристики порошка для ингаляций могут значительно ухудшиться при длительном хранении. Оптимальные параметры были определены с применением статистического анализа и подтверждены экспериментальными данными.

### Ключевые слова

распылительная сушка, активный фармацевтический ингредиент, микропорошки, ингаляция, методы планирования эксперимента, оптимизация

Поступила: 30.11.2023

Доработана: 16.02.2024

Принята в печать: 27.06.2024

### Для цитирования

Щербакова Л.А., Сайтгареева А.И., Гордиенко М.Г., Сафаров Р.Р. Исследование ингаляционных микропорошков, полученных методом распылительной сушки. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(4):327–336. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-327-336>

RESEARCH ARTICLE

# Study of inhalation micropowders obtained by spray drying

Larisa A. Shcherbakova✉, Alsu I. Saitgareeva, Mariia G. Gordienko, Ruslan R. Safarov

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: shcherbakova.l.a@muctr.ru

## Abstract

**Objectives.** To study the influence of the type of matrix-forming material and excipients concentration, spray drying parameters on the characteristics of the powder for inhalation, as well as to investigate the inhalation compositions for stability under stressful conditions.

**Methods.** Spray drying was used to obtain powder compositions with the required characteristics for inhalation therapy. Microscopic and analytical studies of powders were carried out. Statistical analysis made it possible to estimate the influence of factors on the powder characteristics and rank them by importance. The stability of spray dried powders was studied.

**Results.** The optimal parameters for obtaining powders for inhalation were found by means of mathematical statistics: air flow rate was 37 m<sup>3</sup>/h; compressed air flow rate — 601 L/h; inlet air temperature — 150°C; solution flow rate — 45% of the power of the peristaltic pump (16.3 g/min for this composition); L-leucine concentration — 10 wt %; ratio of components of the matrix polyvinylpyrrolidone K-30/D-mannitol = 1 : 3. Under these conditions, as well as by means of 2 experiments additionally selected from the research design, a composition with isoniazid as an active substance was spray dried. The resulting powders were analyzed, in order to confirm the correctness of the recommended parameters.

**Conclusions.** The selection of compositions and spray drying conditions involves multiple criteria. The characteristics of the powder for inhalation may deteriorate significantly during long-term storage. The optimal parameters were determined using statistical analysis and confirmed by experimental data.

## Keywords

spray drying, active pharmaceutical ingredient, micropowders, inhalation, experiment planning methods, optimization

Submitted: 30.11.2023

Revised: 16.02.2024

Accepted: 27.06.2024

## For citation

Shcherbakova L.A., Saitgareeva A.I., Gordienko M.G., Safarov R.R. Study of inhalation micropowders obtained by spray drying. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(4):327–336. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-327-336>

## ВВЕДЕНИЕ

Ингаляционная доставка лекарственных препаратов — это перспективный неинвазивный метод доставки активных фармацевтических ингредиентов (АФИ) для местного лечения заболеваний легких [1]. Ингаляционная доставка способствует быстрой абсорбции лекарственного средства и позволяет обойти эффект первого прохождения метаболизма [2].

Исследования показали, что для целевой доставки лекарств в легкие размер частиц должен находиться в диапазоне от 1 до 5 мкм [3]. Получение частиц в заданном диапазоне размеров возможно с использованием распылительной сушки. Данная технология обладает такими преимуществами, как высокий выход продукта (до 70%), высокая скорость сушки, отсутствие перегрева АФИ, а также возможность

получать относительно узкое распределение частиц порошка по размерам, что особенно важно при разработке новых систем ингаляционной доставки лекарств [4, 5]. Параметры сушки и состав исходных растворов имеют решающее влияние на скорость высвобождения, физические характеристики и стабильность порошковых композиций. Такие параметры должны быть тщательно исследованы, чтобы обеспечить доставку в легкие высоких доз лекарственного вещества. Дисперсионный состав композиции также играет важную роль в ее стабильности и аэродинамике.

Кроме требований к аэродинамическому диаметру, порошок должен обладать хорошей аэрируемостью, которая зависит от его текучести и диспергируемости [6]. Текучесть (сыпучесть) является важным свойством ингаляционных порошков, т.к. она определяет их поведение при вдыхании испускаемой

дозы лекарственного средства из порошкового ингалятора [7].

Добавление аминокислот в состав порошковых композиций позволяет улучшить растворимость порошка, его аэродинамические характеристики и повысить выход продукта. Введение такой аминокислоты, как лейцин, позволяет снизить поверхностное натяжение и уменьшить размер капель, образующихся во время распыления [2]. Благодаря этому можно получить более мелкие частицы, которые являются предпочтительными для легочной доставки лекарств, и снизить агломерацию порошка при хранении [1].

Дисахариды, такие как лактоза, трегалоза и маннитол, широко используются в производстве ингаляционных порошков благодаря своей нетоксичности, доступной стоимости и растворимости в воде. Введение углеводов в состав порошков для ингаляций должно осуществляться с учетом их гигроскопичности, температуры стеклования и возможного взаимодействия с другими компонентами и АФИ. Гигроскопичность влияет на способность порошка к поглощению влаги, стабильность препарата и его слеживаемость. Исследования показали, что добавление негигроскопичного маннитола в состав порошка улучшает его диспергируемость и предотвращает слеживание частиц [8].

В качестве носителей при создании ингаляторных композиций могут быть использованы биологически совместимые полимеры синтетического и природного происхождения [9, 10]. Один из широко используемых полимеров в фармацевтической промышленности — поливинилпирролидон (ПВП). Марка ПВП К-30 широко применяется в фармацевтической технологии в качестве стабилизатора растворов, наполнителя и связующего вещества.

В качестве АФИ был выбран изониазид, широко применяемый для лечения туберкулеза, который действует на возбудителей, расположенных вне- и внутриклеточно [11]. С помощью порошковой композиции, состоящей из изониазида, маннитола, лейцина и ПВП можно получить стабильную и удобную в применении лекарственную форму.

Наполнители играют важную роль в сухих ингаляционных порошках, обеспечивают получение необходимых аэродинамических характеристик и стабильность физических свойств композиции [12].

Исследования на стабильность лекарственных препаратов проводят с целью изучения деградации лекарственных веществ, а также сохранения характеристик композиции под действием стрессовых факторов (повышенных значений температуры и влажности) [13]. Это необходимо для разработки

оптимального состава лекарственного препарата, а также для определения основных требований к созданию первичной упаковки. По результатам исследований устанавливаются особые параметры хранения лекарственных веществ [14]. В данной работе было проведено исследование стабильности порошков, полученных после распылительной сушки, при температуре  $T = 40^\circ\text{C}$  и влажности  $W = 70\%$ .

Целью настоящей работы стало изучение влияния состава и параметров распылительной сушки на свойства получаемой порошковой ингаляционной композиции и ее стабильности при хранении.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

**Материалы.** В экспериментальной работе для приготовления порошков плацебо использовались вещества–наполнители: маннитол, марка D(-)-маннит Е 421 (далее D-маннит) (*Merck*, Германия); аминокислота L-лейцин (*Suzhou Vitajoy Bio-Tech Co.*, Китай); ПВП марки К-30 (*NEO Chemical*, Россия). Маннитол вместе с ПВП К-30 являются матрицеобразующими агентами. В качестве АФИ был использован изониазид. Фармацевтическая субстанция была синтезирована на кафедре органической химии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева. Высокое качество изониазида было подтверждено высокоэффективной жидкостной хроматографией.

**Планирование экспериментального исследования.** Для повышения эффективности эксперимента и получения достоверных результатов целесообразно применять методы планирования эксперимента. Из-за большого количества влияющих факторов и имеющихся ограничений по количеству проводимых экспериментов, был построен сложный план, совмещенный с двумя латинскими квадратами (табл. 1).

Были выявлены наиболее значимые контролируемые параметры: концентрация L-лейцина (10, 15, 20 и 25%); соотношение ПВП К-30/D-маннит = 1 : 3 и ПВП К-30/D-маннит = 3 : 1 — эти параметры варьировали на четырех уровнях. Параметры: расход сушильного агента (32 и 37 м<sup>3</sup>/ч); расход сжатого воздуха, подаваемого на форсунку, (473 и 601 л/ч); температуру сушильного агента на входе в камеру (150 и 180°C); расход раствора (45 и 55% от мощности встроенного насоса) — варьировали на двух уровнях.

Матрица планирования эксперимента представлена в табл. 2. Было проведено 16 экспериментов, при этом эксперименты № 8 и 9 были проведены в трех повторностях для оценки однородности дисперсии и дисперсии воспроизводимости.

**Таблица 1.** Варьируемые факторы и диапазон их допустимых значений**Table 1.** Variable factors and their acceptable values

№	Параметр Parameter	Значения Values	
		(+)	(-)
$X_1$	Расход сушильного агента, м <sup>3</sup> /ч Air flow rate, m <sup>3</sup> /h	37	32
$X_2$	Расход сжатого воздуха на форсунку, л/ч Compressed air flow rate, L/h	601	473
$X_3$	Температура сушильного агента на входе в камеру, °С Inlet air temperature, °C	180	150
$X_4$	Мощность перистальтического насоса, %* Power of peristaltic pump, %*	55	45

Факторы, варьируемые на четырех уровнях

Factors varying at four levels

$X_5$	Материал матрицы Matrix-forming material	A	B	C	D
		ПВП К-30 PVP K-30	D-Маннит D-Mannitol	ПВП К-30/ D-Маннит = 1 : 3 PVP K-30/ D-Mannitol = 1 : 3	ПВП К-30/ D-Маннит = 3 : 1 PVP K-30/ D-Mannitol = 3 : 1
$X_6$	Концентрация L-лейцина, % L-Leucine concentration, %	10	15	20	25

\*Примечание: поскольку составы растворов различались, соответственно различались их плотность и вязкость, поэтому для каждого эксперимента расход жидкости, подаваемый на сушку, при заданной мощности, измерялся индивидуально в процессе сушки. PVP — polyvinylpyrrolidone.

\*Note: since the compositions of the solutions were different, their density and viscosity varied accordingly, therefore, for each experiment, the flow rate of liquid supplied for drying at a given power was measured individually during the drying process. PVP — polyvinylpyrrolidone.

**Таблица 2.** Матрица планирования эксперимента**Table 2.** Design of experiment

№	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$
1	-	-	-	-	A	10
2	+	-	-	-	B	15
3	-	+	-	-	C	20
4	+	+	-	-	D	25
5	-	-	+	-	B	25
6	+	-	+	-	A	20
7	-	+	+	-	D	15
8	+	+	+	-	C	10
9	-	-	-	+	C	15
10	+	-	-	+	D	10
11	-	+	-	+	A	25
12	+	+	-	+	B	20
13	-	-	+	+	D	20
14	+	-	+	+	C	25
15	-	+	+	+	B	10
16	+	+	+	+	A	15

**Получение сухих порошковых композиций.**

Составы растворов представлены в табл. 3. Для приготовления растворов в мерный стеклянный стакан отмеряли 219.3 г дистиллированной воды и поочередно вводили нужные навески L-лейцина, D-маннита, ПВП К-30. Далее все перемешивали магнитной мешалкой до образования полупрозрачного раствора и полного растворения данных веществ. Полученные растворы были высушены на распылительной сушилке Mini Spray Dryer B-290 (Buchi, Швейцария). Параметры сушки выставлялись в соответствии с матрицей планирования (табл. 2).

**Характеризация полученных сухих порошковых композиций.** Для всех полученных образцов определялись выход и следующие характеристики: насыпная плотность, сыпучесть, остаточное влагосодержание, угол естественного откоса. Характеристики измерялись непосредственно после наработки и спустя 2 недели хранения при  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $W = 70\%$ .

Выход продукта был определен как отношение массы порошка, полученного после процесса

Таблица 3. Состав растворов

Table 3. Composition of solutions

№	ПВП, г PVP, g	D-Маннит, г D-Mannitol, g	L-Лейцин, г L-Leucine, g	H <sub>2</sub> O <sub>дист.</sub> г H <sub>2</sub> O <sub>dist.</sub> g
1	12.6	0	1.4	219.3
2	0	11.9	2.1	219.3
3	2.8	8.4	2.8	219.3
4	7.9	2.6	3.5	219.3
5	0	10.5	3.5	219.3
6	11.2	0	2.8	219.3
7	8.9	3.0	2.1	219.3
8	3.2	9.5	1.4	219.3
9	3.0	8.9	2.1	219.3
10	9.5	3.2	1.4	219.3
11	10.5	0	3.5	219.3
12	0	11.2	2.8	219.3
13	8.4	2.8	2.8	219.3
14	2.6	7.9	3.5	219.3
15	0	12.6	1.4	219.3
16	11.9	0	2.1	219.3

распылительной сушки, к общей массе твердого вещества, добавленного для приготовления исходного раствора (1):

$$\eta = \frac{m_{\text{после сушки}}}{m_{\text{общая}}} \times 100\%, \quad (1)$$

где  $\eta$  — выход продукта.

**Определение гранулометрического состава.** С помощью оптического микроскопа Micros MCX-100 Crocus (Micros, Австрия) со стократным увеличением были определены размеры частиц. Для исследования каждого полученного порошка было взято небольшое количество образца и помещено на камеру Горяева (Минимед, Россия). Изображения микропорошков обрабатывались с помощью программного обеспечения ImageG<sup>1</sup>. Для характеристики дисперсионного состава образцов использовали медианный диаметр, а также квантили  $D_{10}$  и  $D_{90}$ . Для визуализации диаметра, структурной и поверхностной морфологии микрочастиц была проведена сканирующая электронная микроскопия (сканирующий электронный микроскоп JEOL 1610LV (JEOL, Япония)).

Остаточное влагосодержание образцов определяли с помощью влагоанализатора Axis AGS500 (Axis, Швеция) при температуре 40°C в автоматическом режиме.

**Измерение насыпной плотности.** Для установления значений насыпной плотности порошок помещался в микропробирку (Eppendorf, Германия) объемом 1 мл. Насыпная плотность определялась по формуле как отношение массы насыпного материала к занимаемому им объему, включая поры между частицами (2):

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (2)$$

где  $\rho$  — насыпная плотность порошка;  $m$  — масса порошка;  $V$  — объем порошка.

**Угол естественного откоса** — это постоянный трехмерный угол относительно горизонтальной поверхности, сформированный конусообразной пирамидкой материала. Измерение значения угла естественного откоса проводили не менее чем в трех повторях при помощи электронного угломера ADA AngleMeter 40, (ADA Instruments, Китай) в трех плоскостях и выражали в угловых градусах.

**Исследование стабильности порошка в стрессовых условиях.** Процесс проверки образцов порошка на слеживаемость проводился следующим образом. Сначала осуществлялась подготовка образцов: для каждого образца заполнялись две желатиновые капсулы по 0.25 г порошка, который был получен в результате проведения процесса распылительной сушки. Каждая пара капсул помещалась в маленький конверт из фильтровальной бумаги и отправлялась в климатическую камеру Memmert тепло-холод-влажа HPP110eso, 108 л (Mettmert, Германия). Испытания определения слеживаемости порошков проводились при температуре 40°C и влажности 70%. После 14 дней нахождения капсул в климатической камере была проведена оценка образцов порошка, проверка на наличие слеживания или слипания, определены характеристики: остаточное влагосодержание, гранулометрический состав и угол откоса.

**Статистический анализ результатов.** Для определения интенсивности влияния исследуемых факторов на характеристики микропорошков был проведен статистический анализ результатов в соответствии с методикой обработки результатов сложного плана [15], совмещенного с латинскими квадратами. В ходе анализа были рассчитаны эффекты всех факторов, а также произведена оценка их значимости.

<sup>1</sup> <https://imagej.net/>. Дата обращения 10.05.2023. / Accessed May 10, 2023.

Поскольку многокритериальные задачи могут не иметь локального оптимума, в этом случае требуется осуществить переход к однокритериальной задаче (свертке критериев), например, по методу утопической точки [15]. Для этого проводят нормализацию критериев в соответствии с формулой (3):

$$f_j^{\text{норм}} = \frac{f_j}{\text{opt } f_j}, j = 1, 2, \dots, 16, \quad (3)$$

где  $f_j^{\text{норм}}$  — нормированное значение критерия;  $\text{opt } f_j$  — оптимальное значение критерия,  $j$  — порядковый номер критерия.

Положение утопической точки в пространстве векторных оценок определялось по уравнениям (4, 5):

$$F^* = (f_1^*, f_2^*, \dots, f_m^*), m = 1, \dots, 6, \quad (4)$$

$$f_j^* = \text{opt } f_j^{\text{норм}}, \quad (5)$$

где  $F^*$  — координаты идеальной точки в пространстве критериев  $f_m^*$ , т.к. ни по одному критерию нельзя получить большее значение;  $\text{opt } f_j^{\text{норм}}$  — оптимальное значение нормированного критерия,  $m$  — порядковый номер критерия.

Для каждого опыта рассчитывали расстояние до утопической точки в пространстве по формуле (6):

$$d_j = \sqrt{\sum (f_m^* - f_m^{\text{норм}})^2}, m = 1, \dots, 6, \quad (6)$$

где  $d_j$  — расстояние до утопической точки,  $m$  — порядковый номер критерия.

Оптимальные условия определяли путем минимизации расстояния до утопической точки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно разработанной методике и плану эксперимента было проведено 16 экспериментов при различных значениях варьируемых факторов. Для каждого полученного образца были проведены аналитические исследования, результаты которых представлены в табл. 4.

Аналитические исследования полученных микропорошков показали, что выход продукта составил от 29.5 до 73%, при этом высокий выход (более 60%) был получен экспериментах № 6, 7, 8, 11, 12, 15 и 16.

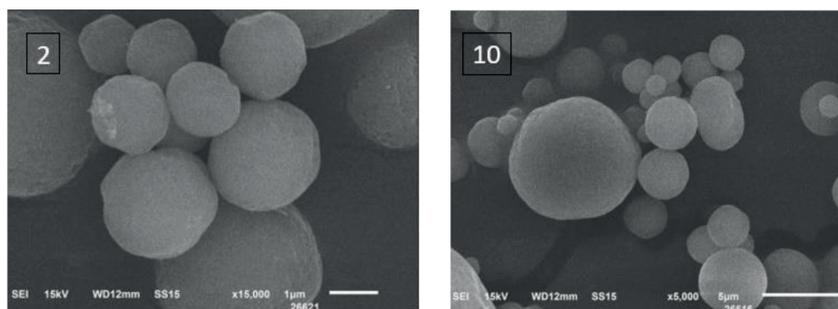
Исследуемые образцы обладают небольшим процентом остаточного влагосодержания (диапазон от 0.12 до 0.65 мас. %).

Угол естественного откоса находится в интервале 23–50° (кроме порошка № 2), насыпная плотность для всех образцов менее 0.6 г/см<sup>3</sup>, что говорит о высокой текучести полученных сухих порошковых композиций. Размеры частиц в образцах № 3, 8–12, 14 и 15 попадают в диапазон 1–5 мкм, что делает их пригодными для ингаляционного применения.

Таблица 4. Анализ полученных порошков

Table 4. Analysis of the obtained powders

№	Выход продукта, % Product yield, %	Остаточное влагосодержание, % Residual moisture content, %	Угол откоса, ° Angle of repose, °	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> Bulk density, g/cm <sup>3</sup>	$D_{10}$ , мкм $D_{10}$ , μm	$D_{50}$ , мкм $D_{50}$ , μm	$D_{90}$ , мкм $D_{90}$ , μm
1	36.6	0.36	43	0.45	2.2	4.0	6.9
2	40.3	0.12	50	0.54	2.5	4.4	7.1
3	31.3	0.25	34	0.50	2.1	2.8	4.9
4	29.5	0.32	36	0.42	2.4	3.1	8.5
5	31.9	0.32	24	0.38	2.0	3.8	6.1
6	66.1	0.65	27	0.39	2.3	3.6	6.4
7	61.4	0.60	36	0.48	3.9	5.1	6.9
8	60.3	0.45	23	0.52	2.7	3.8	4.9
9	47.4	0.18	37	0.61	2.3	3.2	4.6
10	44.4	0.57	37	0.51	2.1	2.8	3.6
11	64.3	0.60	33	0.43	1.3	1.7	2.3
12	73.3	0.19	32	0.50	2.5	3.4	4.5
13	36.8	0.22	33	0.39	6.4	8.8	12.7
14	31.4	0.15	34	0.41	1.6	2.5	3.6
15	72.8	0.12	33	0.59	2.4	3.0	5.1
16	70.9	0.18	38	0.40	5.2	6.2	8.2



**Рис.** Фотографии сканирующего электронного микроскопа образцов № 2 и № 10. Фотографии образцов выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

**Fig.** Scanning electron microscope photographs of samples No. 2 and No. 10. Photographs of the samples were made on the equipment of the Central Research Center of the D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

В результате статистического анализа было выявлено, что на остаточное влагосодержание в исследуемом диапазоне не влияет ни один из факторов. Для остальных критериев анализ показал противоречивый характер влияния факторов. Были получены оптимальные условия для проведения распылительной сушки при условии, что расстояние до уютической точки должно быть минимальным:  $X_1$  — расход сушильного агента (+) 37 м<sup>3</sup>/ч;  $X_2$  — расход сжатого воздуха, подаваемого на форсунку (+) 601 л/ч;  $X_3$  — температура сушильного агента на входе в камеру (–) 150°C;  $X_4$  — расход раствора (–) 45 (г/мин);

$X_5$  — материал матрицы (0.621) =  $C$  (ПВП К-30/Д-маннит = 1 : 3), где  $C$  — концентрация;  $X_6$  — концентрация L-лейцина (0.626 г) = 10%.

На рисунке представлены фотографии со сканирующего электронного микроскопа образцов № 2 и 10. По изображению видно, что частицы имеют правильную сферическую форму, при этом размер частиц образца № 2 имеет большую однородность.

После хранения фармацевтических субстанций в стрессовых условиях были проведены аналитические исследования (табл. 5).

**Таблица 5.** Анализ порошков после хранения в стрессовых условиях

**Table 5.** Analysis of powders after storage under stress conditions

№	Остаточное влагосодержание, % Residual moisture content, %	$D_{10}$ , мкм $D_{10}$ , μm	$D_{50}$ , мкм $D_{50}$ , μm	$D_{90}$ , мкм $D_{90}$ , μm	Угол откоса, ° Angle of repose, °
1	–	–	–	–	–
2	0.41	3.8	5.59	8.1	38
3	0.63	4.3	5.90	8.7	35
4	1.15	2.9	4.90	7.1	23
5	0.28	4.0	5.70	8.5	36
6	2.25	4.1	6.00	8.6	40
7	–	–	–	–	–
8	0.95	3.6	5.80	8.6	27
9	0.81	4.5	6.40	9.2	51
10	2.07	3.6	6.30	8.6	32
11	2.08	4.1	5.90	8.0	30
12	0.30	3.5	5.30	7.8	30
13	1.40	2.4	3.60	5.7	27
14	0.54	3.2	5.00	6.7	41
15	0.12	3.4	4.95	7.6	35
16	2.32	5.0	7.28	10.0	32

В результате двухнедельного хранения образцов в стрессовых условиях было визуально установлено, что порошки № 1 и 7 утратили сыпучесть (т.е. слиплись), поэтому дальнейший анализ данных образцов стал невозможным. Все остальные образцы имели небольшой угол естественного откоса. Если сравнивать полученные показатели в табл. 4 и 5, то можно увидеть, что после стрессовых испытаний остаточное влагосодержание и размер частиц увеличились незначительно.

На основании вышеизложенного, можно сделать вывод, что не все порошки подходят для длительного хранения в стрессовых условиях. В экспериментах № 8 и 12 были получены наилучшие показатели, которые соответствуют предъявляемым требованиям к ингаляционным порошкам.

### Получение порошковых композиций с АФИ.

Для получения растворов с АФИ (изониазидом), использовались условия, полученные в результате свертки критериев (табл. 6, образец 3), а также параметры экспериментов № 8 и 12 (табл. 6, образцы 1 и 2 соответственно), т.к. данные образцы плацебо-композиций показали наилучшие характеристики.

Условия распылительной сушки для данных образцов приведены в табл. 7. Результаты изучения образцов композиций представлены в табл. 8.

Из табл. 8 можно увидеть, что во всех экспериментах был получен высокий выход продукта (более 60%). Поскольку все порошки обладают небольшим углом откоса и низкой насыпной плотностью, то можно говорить о хороших аэродинамических свойствах данных образцов. Размеры частиц имеют

**Таблица 6.** Состав растворов

**Table 6.** Composition of solutions

№	ПВП, г PVP, g	D-Маннит, г D-Mannitol, g	L-Лейцин, г L-Leucine, g	Изониазид, г Isoniazid, g	H <sub>2</sub> O <sub>дист</sub> , г H <sub>2</sub> O <sub>dist</sub> , g
1	1.6	4.75	0.7	0.5	109.65
2	0	5.60	1.4	0.5	109.65
3	1.6	4.75	0.7	0.5	109.65

**Таблица 7.** Параметры экспериментальных исследований

**Table 7.** Parameters of experiments

№	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>
1	37	601	180	45	С	10
2	37	601	150	55	В	20
3	37	601	150	45	С	10

*Примечание:* X<sub>1</sub> — расход сушильного агента, м<sup>3</sup>/ч; X<sub>2</sub> — расход сжатого воздуха на форсунку, л/ч; X<sub>3</sub> — температура сушильного агента на входе в камеру, °С; X<sub>4</sub> — мощность перистальтического насоса, %; X<sub>5</sub> — материал матрицы; X<sub>6</sub> — концентрация L-лейцина, %; В — D-маннит; С — ПВП К-30/D-маннит = 1 : 3.

*Note:* X<sub>1</sub> is the flow rate of spray gas, m<sup>3</sup>/h; X<sub>2</sub> is the flow rate of compressed air per nozzle, L/h; X<sub>3</sub> is the temperature of spray gas at the spray cylinder inlet, °C; X<sub>4</sub> is the power of peristaltic pump, %; X<sub>5</sub> is the matrix material; X<sub>6</sub> is the L-leucine concentration, %; В is D-Mannitol; С stands for PVP К-30/D-Mannitol = 1 : 3.

**Таблица 8.** Анализ полученных порошков с АФИ

**Table 8.** Analysis of the resulting API powders

Образец Sample	Выход, % Product yield, %	Влагосодержание, % Residual moisture content, %	Угол откоса, ° Angle of repose, °	Насыпная плотность, г/мл Bulk density, g/cm <sup>3</sup>	D <sub>10</sub> , мкм D <sub>10</sub> , μm	D <sub>50</sub> , мкм D <sub>50</sub> , μm	D <sub>90</sub> , мкм D <sub>90</sub> , μm
1	68.6	3.8	15	0.5	3.5	4.6	6.5
2	66.6	3.8	16	0.3	3.5	4.7	5.8
3	68.6	3.6	21	0.4	2.7	3.7	4.8

**Таблица 9.** Анализ образцов с АФИ после хранения в стрессовых условиях

**Table 9.** Analysis of resulting samples after storage under stress conditions

Образец Sample	Влагосодержание, % Residual moisture content, %	Угол откоса, ° Angle of repose, °	$D_{10}$ , мкм $D_{10}$ , $\mu\text{m}$	$D_{50}$ , мкм $D_{50}$ , $\mu\text{m}$	$D_{90}$ , мкм $D_{90}$ , $\mu\text{m}$
1	4.3	18	3.2	4.5	5.9
2	4.0	17	2.1	3.0	4.3
3	4.6	20	3.1	4.2	6.1

узкий гранулометрический состав, что делает их пригодными для ингаляционного применения.

Образцы исследовали на стабильность в стрессовых условиях в течение двух недель ( $T = 40^\circ\text{C}$ ;  $W = 70\%$ ). По истечении данного временного интервала характеристики образцов значительно не изменились (табл. 9).

Таким образом, найденные оптимальные условия обеспечивают достижение заявленного результата.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенная серия исследований показала противоречивое влияние компонентов состава и условий распылительной сушки на разные характеристики получаемых сухих порошковых композиций. Для определения оптимальных условий был использован метод утопической точки и для найденных параметров была проведена наработка сухой порошковой композиции, содержащей изониазид. В состав данной композиции в качестве материала матрицы вошла смесь ПВП К-30/D-маннит = 1 : 3 и L-лейцин с массовой загрузкой 10%. Анализ характеристик полученного продукта непосредственно после сушки и спустя две недели хранения в условиях повышенной влажности и температуры подтвердил достижение требуемых значений показателей к качеству: выход продукта 68.6%; влагосодержание

менее 5%; угол откоса менее  $20^\circ$ ; средний диаметр частиц 4.2 мкм.

## Благодарности

Исследования проведены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект FSSM-2022-0004).

## Acknowledgments

The study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, the state assignment (project FSSM-2022-0004).

## Вклад авторов

**Л.А. Щербакова, А.И. Саятгареева** — проведение экспериментальных работ, аналитических исследований, статистическая обработка результатов, написание текста статьи.

**М.Г. Гордиенко, Р.Р. Сафаров** — постановка задачи, разработка плана исследований, анализ полученных результатов, корректировка текста статьи.

## Authors' contributions

**L.A. Shcherbakova, A.I. Saitgareeva** — conducting experiments and analytical research, statistical processing of results, and writing the text of the article.

**M.G. Gordienko, R.R. Safarov** — formulating the problem and research design, analysis of the obtained results, and revising the article.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare no conflicts of interest.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Ye Y., Ma Y., Zhu J. The future of dry powder inhaled therapy: Promising or discouraging for systemic disorders? *Int. J. Pharm.* 2022;614:121457. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2022.121457>
- Alhaji N., O'Reilly N. J., Cathcart H. Leucine as an excipient in spray dried powder for inhalation. *Drug Discov. Today.* 2021;26(10):2384–2396. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2021.04.009>
- AboulFotouh K., Zhang Y., Maniruzzaman M., Williams R.O., Cui Z. Amorphous solid dispersion dry powder for pulmonary drug delivery: Advantages and challenges. *Int. J. Pharm.* 2020;587:119711. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119711>
- Stegemann S., Faulhammer E., Pinto J., Paudel A. Focusing on powder processing in dry powder inhalation product development, manufacturing and performance. *Int. J. Pharm.* 2022;614:121445. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.121445>
- Karimi M., Kamali H., Mohammadi M., Tafaghodi M. Evaluation of various techniques for production of inhalable dry powders for pulmonary delivery of peptide and protein. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 2022;69(1):103186. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2022.103186>
- Zillen D., Beugeling M., Hinrichs W., Frijlink H., Grasmeyer F. Natural and bioinspired excipients for dry powder inhalation formulations. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2021;56:101497. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2021.101497>

7. Weers J.G., Miller D.P. Formulation Design of Dry Powders for Inhalation. *J. Pharm. Sci.* 2015;104(10):3259–3288. <https://doi.org/10.1002/jps.24574>
8. Porsio B., Lentini L., Ungaro F., Di Leonardo A., Quaglia F., Giammona G., Cavallaro G. Inhalable nano into micro dry powders for ivacaftor delivery: The role of mannitol and cysteamine as mucus-active agents. *Int. J. Pharm.* 2020;582:119304. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119304>
9. Allsopp D., Seal K.J., Gaylarde C.C. *Introduction to Biodeterioration*: 2nd ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press; 2004. 252 p. ISBN 0-521-82135-5; ISBN 0-521-52887-9
10. Miranda M.S., Rodrigues M.T., Domingues R.M.A., Torrado E., Reis R.L., Pedrosa J., Games M.E. Exploring inhalable polymeric dry powders for anti-tuberculosis drug delivery. *Mater. Sci. Eng. C.* 2018;93:1090–1103. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.09.004>
11. Parumasivam T., Chang R.Y.K., Abdelghany S.M., Ye T.T., Britton W.J., Chan H.-K. Dry powder inhalable formulations for anti-tubercular therapy. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2016;102: 83–101. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.05.011>
12. Munir M., Jena L., Kett V.L., Dunne N.J., McCarthy H.O. Spray drying: Inhalable powders for pulmonary gene therapy. *Biomater. Adv.* 2022;133:112601. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112601>
13. Chang R.Y.K., Chow M.Y.T., Khanal D., Chen D., Chan H.-K. Dry powder pharmaceutical biologics for inhalation therapy. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2021;172:64–79. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2021.02.017>
14. Rignall A. ICQ1A(R2) Stability Testing of New Drug Substances and Products and ICHQ1C Stability Testing of New Dosage Forms. In: Teasdale A., Elder D., Nims R.W. (Eds.). *ICH Quality Guidelines: An Implementation Guide*. John Wiley & Sons; 2017. P. 3–44. <https://doi.org/10.1002/9781118971147.ch1>
15. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. *Методы оптимизации эксперимента в химической технологии*: учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов. М.: Высшая школа; 1985. 327 с. [Akhazarova S.L., Kafarov V.V. *Metody optimizatsii eksperimenta v khimicheskoi tekhnologii* (Methods for Optimizing Experiments in Chemical Technology): A textbook for universities. Moscow: Vysshaya shkola; 1985. 327 p. (in Russ.)]

## Об авторах

**Щербакова Лариса Александровна**, аспирант кафедры химического и фармацевтического инжиниринга, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9). E-mail: shcherbakova.l.a@muctr.ru. <https://orcid.org/0009-0006-4437-2430>

**Сайтгареева Алсу Ильдаровна**, магистр кафедры химического и фармацевтического инжиниринга, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9). E-mail: saitagareeva01@bk.ru. <https://orcid.org/0009-0008-4807-7089>

**Гордиенко Мария Геннадьевна**, д.т.н., профессор кафедры химического и фармацевтического инжиниринга, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9). E-mail: gordienko.m.g@muctr.ru. Scopus Author ID 8845573700, ResearcherID B-1095-2014, SPIN-код РИНЦ 7148-5640, <https://orcid.org/0000-0002-8485-9861>

**Сафаров Руслан Рафиг оглы**, к.т.н., директор Департамента научно-технической политики, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9). E-mail: safarov.r.r@muctr.ru. <https://orcid.org/0000-0002-0342-0049>

## About the authors

**Larisa A. Shcherbakova**, Postgraduate Student, Department of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 125047, Russia). E-mail: shcherbakova.l.a@muctr.ru. <https://orcid.org/0009-0006-4437-2430>

**Alsu I. Saitgareeva**, Master, Department of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 125047, Russia). E-mail: saitagareeva01@bk.ru. <https://orcid.org/0009-0008-4807-7089>

**Mariia G. Gordienko**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 125047, Russia). E-mail: gordienko.m.g@muctr.ru. Scopus Author ID 8845573700, ResearcherID B-1095-2014, RSCI SPIN-code 7148-5640, <https://orcid.org/0000-0002-8485-9861>

**Ruslan R. ogly Safarov**, Cand. Sci. (Eng.), Director of the Department of Scientific and Technical Policy, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 125047, Russia). E-mail: safarov.r.r@muctr.ru. <https://orcid.org/0000-0002-0342-0049>

УДК 621.315.5

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-337-349>

EDN KPTKXT



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## Холодное спекание $\alpha$ - и $\gamma$ -модификаций оксигидроксида алюминия: низкотемпературный способ получения пористой корундовой керамики

А.А. Холодкова<sup>1</sup>, М.В. Корнюшин<sup>1</sup>, А.В. Смирнов<sup>2</sup>, Л.А. Арбанас<sup>2</sup>, А.Н. Хрусталеv<sup>2</sup>, В.Е. Базарова<sup>2</sup>, А.В. Шумянцев<sup>3,4</sup>, С.Ю. Купреенко<sup>3</sup>, Ю.Д. Ивакин<sup>3,5</sup>

<sup>1</sup> Управление координации научных исследований, Государственный университет управления, Москва, 109542 Россия

<sup>2</sup> Лаборатория керамических материалов и технологий, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, 119454 Россия

<sup>3</sup> Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

<sup>4</sup> Всероссийский институт научной и технической информации, Российская академия наук, Москва, 125190 Россия

<sup>5</sup> Инжиниринговый центр мобильных решений, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, 119454 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: [anastasia.kholodkova@gmail.com](mailto:anastasia.kholodkova@gmail.com)

### Аннотация

**Цели.** Получить пористую корундовую керамику с помощью инновационного метода холодного спекания с использованием различных фазовых модификаций оксигидроксида алюминия — бемита  $\gamma$ -AlOOH и диаспора  $\alpha$ -AlOOH, изучить фазовые и структурные свойства полученных материалов и оценить их проницаемость для воды.

**Результаты.** С помощью холодного спекания в присутствии 20 мас. % воды при температуре 450°C, механическом давлении 220 МПа и изотермической выдержке 30 мин из исходного порошка бемита с добавлением 5 мас. % корунда была изготовлена однофазная корундовая керамика с открытой пористостью 47.9%. При таких же условиях холодного спекания смесь диаспора и бемита превратилась в керамику  $\alpha$ -AlOOH, которая при прокаливании на воздухе при 600°C в течение 1 ч перешла в корунд с открытой пористостью 39%. Полученные материалы обладали проницаемостью для чистой воды более 5000 л/(м<sup>2</sup>·ч·бар).

**Выводы.** Холодное спекание является перспективным методом для изготовления пористой корундовой керамики, которая может быть использована в системах фильтрации. По сравнению с традиционной керамической технологией новый подход снижает энергетические, временные и трудозатраты при изготовлении материала, а также исключает необходимость в использовании вспомогательных веществ (связующих, порообразующих агентов и пр.).

### Ключевые слова

холодное спекание, оксид алюминия, оксигидроксид алюминия, корунд, бемит, диаспор, пористая проницаемая керамика

Поступила: 02.05.2024

Доработана: 07.05.2024

Принята в печать: 01.07.2024

### Для цитирования

Холодкова А.А., Корнюшин М.В., Смирнов А.В., Арбанас Л.А., Хрусталеv А.Н., Базарова В.Е., Шумянцев А.В., Купреенко С.Ю., Ивакин Ю.Д. Холодное спекание  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификаций оксигидроксида алюминия: низкотемпературный способ получения пористой корундовой керамики. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(4):337–349. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-337-349>

RESEARCH ARTICLE

# Cold sintering of $\alpha$ - and $\gamma$ -modifications of aluminum oxohydroxides: A low-temperature route to porous corundum ceramics

Anastasia A. Kholodkova<sup>1</sup>✉, Maksim V. Korniyushin<sup>1</sup>, Andrey V. Smirnov<sup>2</sup>, Levko A. Arbanas<sup>2</sup>, Arseniy N. Khrustalev<sup>2</sup>, Viktoria E. Bazarova<sup>2</sup>, Aleksey V. Shumyantsev<sup>3,4</sup>, Stepan Yu. Kupreenko<sup>3</sup>, Yurii D. Ivakin<sup>3,5</sup>

<sup>1</sup> Department of Scientific Research Coordination, State University of Management, Moscow, 109545 Russia

<sup>2</sup> Laboratory of Ceramic Materials and Technologies, MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454 Russia

<sup>3</sup> Chemistry Department, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

<sup>4</sup> All-Russian Institute for Scientific and Technical Information, Moscow, 125190 Russia

<sup>5</sup> Mobile Solutions Engineering Center, MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454 Russia

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

## Abstract

**Objectives.** To obtain porous corundum ceramics using an innovative cold sintering process starting from different phase modifications of aluminum oxohydroxide — boehmite  $\gamma$ -AlOOH and diasporite  $\alpha$ -AlOOH; to study the phase and structural properties of the resulting materials; and to assess their permeability to water.

**Results.** Cold sintering enables the formation of single-phase corundum ceramics with an open porosity of 47.9% directly from the initial boehmite powder with the addition of 5 wt % corundum in the presence of 20 wt % water at a temperature of 450°C, mechanical pressure of 220 MPa, and isothermal exposure for 30 min. Under the same conditions of cold sintering, a mixture of diasporite and boehmite was transformed into  $\alpha$ -AlOOH ceramics. This then turned into corundum with an open porosity of 39% when calcined in air at 600°C for 1 h. The resulting materials had permeability for pure water above 5000 L/(m<sup>2</sup>·h·bar).

**Conclusions.** Cold sintering is a promising approach to producing porous corundum ceramics which can be used in filtration systems. Compared to traditional ceramic technology, the new approach reduces energy, time, and labor costs in the material manufacturing. It also eliminates the need to use auxiliary substances (binders, pore-forming agents, etc.).

## Keywords

cold sintering, aluminum oxide, aluminum oxohydroxide, corundum, boehmite, diasporite, porous permeable ceramics

Submitted: 02.05.2024

Revised: 07.05.2024

Accepted: 01.07.2024

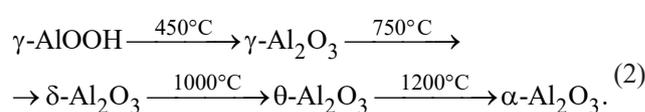
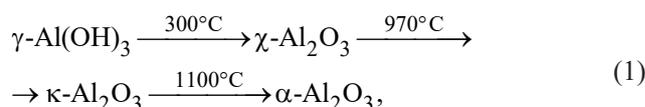
## For citation

Kholodkova A.A., Korniyushin M.V., Smirnov A.V., Arbanas L.A., Khrustalev A.N., Bazarova V.E., Shumyantsev A.V., Kupreenko S.Yu., Ivakin Yu.D. Cold sintering of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -modifications of aluminum oxohydroxides: A low-temperature route to porous corundum ceramics. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(4):337–349. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-337-349>

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе оксида алюминия  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> находит широкое применение в различных областях техники благодаря своим механическим характеристикам, химической и температурной стойкости, стабильным диэлектрическим свойствам и совместимости с биологическими тканями [1–3]. Оксид алюминия существует в виде ряда переходных фазовых модификаций, которые в результате последовательных превращений при нагревании переходят

в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Наиболее часто на практике осуществляются следующие цепочки превращений [4, 5] (формулы 1, 2):



Важной проблемой получения  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  является высокая температура его образования (более  $1100^\circ\text{C}$ ), а также температура обжига корундовой керамики (более  $1500^\circ\text{C}$ ). В настоящее время известны методы, основанные на использовании водной реакционной среды для обработки  $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$  или  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ , позволяющие синтезировать однофазный  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в автоклаве при температуре  $380$ – $450^\circ\text{C}$  [6, 7]. Решающую роль в снижении температуры образования корунда в таких условиях играет взаимодействие твердых исходных веществ с молекулами воды из реакционной среды, в результате которого происходит дегидроксилирование  $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$  с переходом в  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  и его превращением в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В области технологии керамики в течение последнего десятилетия активно развивается новый подход, известный как холодное спекание (ХС) [8], в котором для получения плотных или пористых керамических материалов реализуются процессы, родственные происходящим с порошками оксидов и гидроксидов в водной среде в закрытом реакторе (автоклаве). Для организации процесса ХС обычно используют пресс-форму, оснащенную нагревателем, в которую помещают исходное сырье в виде порошка и «жидкую фазу». В качестве последней наиболее часто применяется вода, водные растворы кислот или щелочей, а также гидроксиды или соли, в том числе, их гидраты с низкой температурой плавления [9]. ХС осуществляется при приложенном механическом давлении (обычно до  $500$  МПа) и изотермической выдержке при температурах ниже  $500^\circ\text{C}$  от нескольких минут до нескольких часов. Понижение температуры спекания керамики в таких условиях по сравнению с традиционным обжигом основано на взаимодействии частиц исходного порошка с «жидкой фазой». В литературе рассматриваются различные возможные механизмы формирования керамической микроструктуры при ХС, включающие частичное растворение твердого вещества, транспорт ионов через жидкую фазу и осаждение в энергетически более выгодных областях (механизм растворения-осаждения) [10], а также перенос массы и коалесценцию частиц за счет повышения подвижности структуры кристаллов в условиях квазиравновесного гидроксидирования (в случае «жидкой фазы» на водной основе) [11, 12]. Важная роль в процессе ХС отводится поверхностной диффузии [13]. К настоящему времени сообщается более чем о ста различных керамических материалах, изготовленных при помощи метода ХС.

Возможность понижения температуры спекания при помощи ХС представляет особый интерес для огнеупорных составов, в том числе корунда.

Принимая во внимание востребованность корундовой керамики различного назначения, разработка технологии ХС для этого материала обеспечит значительную экономию энергии при его производстве. Начиная с 2020 г., в литературе появилось всего несколько работ, в которых сообщается об успешном получении керамики  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с применением метода ХС. Авторам [14] удалось изготовить корундовую керамику в две стадии: путем ХС смеси  $\alpha$ - и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в среде ледяной уксусной кислоты при  $300^\circ\text{C}$  и  $300$  МПа в течение 1 ч и последующего прокаливания образцов на воздухе при температуре выше  $1250^\circ\text{C}$ . В работе [15] проведено ХС  $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$  с получением керамики  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  (бемита) в присутствии воды в условиях ( $450^\circ\text{C}$ ,  $70$  МПа,  $20$  мин), реализованных в установке для искрового плазменного спекания. Прокаливание полученного бемита на воздухе привело к образованию керамики  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с пористостью около  $60\%$ . Также в этой работе показано превращение порошка бемита в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в тех же условиях, однако полученный образец корунда не обладал удовлетворительной транспортной прочностью.

Изготовление пористой керамики на основе бемита (пористость около  $38\%$ ) из  $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$  описали авторы [16], проводившие ХС при  $250^\circ\text{C}$  и  $270$  МПа с добавлением воды в качестве «жидкой фазы». Авторы отмечают, что переход гидроксида алюминия в оксигидроксид сопровождается значительным увеличением пористости материала. На основе приведенных данных литературы о последовательности превращений  $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$  –  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  –  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в водной среде, в том числе, при ХС, можно предположить возможность прямого получения пористой керамики  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с помощью ХС. Также известен прямой переход другой модификации оксигидроксида алюминия — диаспора  $\alpha$ - $\text{AlOOH}$  — в корунд при нагревании до температуры около  $500^\circ\text{C}$  [17]. В немногочисленных работах, затрагивающих изготовление алюмооксидной керамики из природного диаспора, отмечается высокая пористость полученных материалов [18]. Таким образом, переход диаспор–корунд может рассматриваться как возможная основа процесса получения корундовой керамики при пониженной температуре, в частности, при ХС.

Целью настоящей работы является получение пористой корундовой керамики с помощью ХС различных фазовых модификаций оксигидроксида алюминия — бемита  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  и диаспора  $\alpha$ - $\text{AlOOH}$ , а также изучение фазовых и структурных свойств полученных материалов и оценка их водопроницаемости.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Синтез оксигидроксида алюминия ( $\alpha$ - и $\gamma$ -AlOOH)

Синтез  $\alpha$ -AlOOH (диаспора) осуществлялся в две стадии: (1) получение прекурсора — оксида алюминия — методом осаждения из водного раствора и (2) обработка полученного прекурсора в среде водяного пара. Исходными веществами для синтеза прекурсора служили девятиводный нитрат алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (квалификация ч., *Ленреактив*, Россия) и водный раствор аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$  (квалификация ос.ч., опытно-экспериментальный завод «ИРЕА», Россия). Равные объемы приготовленных водных растворов  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  концентрацией 0.15 М и  $\text{NH}_4\text{OH}$  концентрацией 0.30 М прикапывали к 400 мл дистиллированной воды при непрерывном перемешивании и температуре 75°C. Полученный осадок оставляли для старения при той же температуре в течение 3 ч, затем фильтровали и промывали большим объемом дистиллированной воды до нейтральной реакции промывных вод. Отфильтрованный осадок сушили на воздухе при температуре 50°C в течение 12 ч. Полученный порошок прокаливали на воздухе при 1000°C 30 мин. Синтезированный таким образом прекурсор помещали в контейнер с крышкой, выполненный из тефлона, и размещали внутри лабораторного автоклава (*ИП Вищукаева С.Н.*, Россия) объемом 17 мл, на дно которого предварительно наливали 2 мл дистиллированной воды. Герметично закрытый автоклав нагревали до температуры 200–300°C со скоростью 70°C/ч в сушильном шкафу марки СНОЛ-3.5,3.5,3,5/5-И1 (*НПФ «ТерМИКС»*, Россия) и выдерживали при достигнутой температуре до 260 ч. В ходе обработки прекурсор был отделен стенками контейнера от воды в жидком состоянии и находился в контакте с паровой фазой. Равновесное давление пара воды составляло 3.97 МПа. Затем автоклав охлаждали путем помещения его нижней части в холодную воду вне сушильного шкафа. Синтезированный образец извлекали из автоклава и высушивали на воздухе при температуре 50°C в течение 5 ч.

Для синтеза  $\gamma$ -AlOOH (бемита) в среде водяного пара исходным веществом служил гидроксид алюминия (гидраргиллит)  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$  (марка «МД», *Пикалевский глиноземный завод*, Россия). При обработке  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$  в водяном паре использовали оборудование и проводили процедуры, аналогичные описанным выше для обработки прекурсора  $\alpha$ -AlOOH. Температура изотермической выдержки в паре воды составляла 270°C, равновесное давление 5.50 МПа, продолжительность 14 ч. Полученный продукт был высушен на воздухе при температуре 50°C в течение 5 ч.

### 2.2. Изготовление керамики с помощью метода ХС

Лабораторная установка для процесса ХС в водной среде состояла из гидравлического пресса ИП-1250 М-авто (*Завод испытательных приборов и оборудования*, Россия), изготовленной на заказ стальной пресс-формы с двумя составными пуансонами и кольцевого нагревателя, оснащенного контроллером температуры Термодат-17Е6 (*НПП «Системы контроля»*, Россия) с двумя термопарами. Для предотвращения отвода тепла в плиты пресса и окружающую среду под пуансоны подкладывали изготовленные на заказ теплоизоляционные бруски, выполненные из габбродиабаза. Снаружи установка помещалась в кожух из алюминиевой фольги (*РУСАЛ – Саянская фольга*, Россия) и огнеупорной каолиновой ваты МКРВ-200 (*Теплопромпроект*, Россия) для снижения теплообмена с окружающей средой. Герметизация рабочего объема пресс-формы достигалась за счет использования листов графитовой бумаги (*НПО «Унихимтек»*, Россия) и медных уплотняющих колец (*Корпорация металлвест*, Россия) в местах стыка элементов пресс-формы. В порошок  $\gamma$ -AlOOH предварительно было внесено 5 мас. % оксида алюминия  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунда) для индуцирования зародышеобразования последнего при ХС. В рабочий объем пресс-формы для ХС помещалась навеска синтезированного оксигидроксида алюминия массой 1 г, наливалась дистиллированная вода объемом 0.2 мл, после чего к собранной пресс-форме прикладывалось механическое давление 220 МПа. Нагрев осуществлялся со скоростью 10°C/мин до температуры 450°C, изотермическая выдержка составляла 30 мин. Ранее было показано, что при температуре 450°C в условиях ХС происходит образование фазы корунда из порошка бемита [15]. Затем механическое давление сбрасывалось, пресс-форма охлаждалась естественным путем, и керамический образец извлекался из нее. Образец керамики, изготовленный из порошка  $\alpha$ -AlOOH, был прокален на воздухе при температуре 600°C в течение 1 ч. Условия изготовления керамических образцов кратко представлены в табл. 1.

### 2.3. Методы исследования синтезированных порошков и керамики

Рентгенофазовый анализ синтезированных порошков и изготовленной керамики проведен с помощью дифрактометра PowDiX 600 (*LINEV ADANI*, Беларусь, 2022 г.) с использованием монохроматического  $\text{Cu-K}\alpha_1$  излучения с  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  (Ni-фильтр 0.02 мм) на дифрагированном пучке (30 кВ, 10 мА);  $\theta$ – $2\theta$ , непрерывная съемка

**Таблица 1.** Условия изготовления керамических образцов с помощью метода ХС (БХС — бемит (холодное спекание), ДХС — диаспор (холодное спекание))**Table 1.** Production conditions of ceramic samples using the CSP method (BCS — boehmite cold sintering, DCS — diaspor cold sintering)

Наименование образца керамики Ceramic sample	Состав сырья (порошок), мас. % Raw material composition (powder), wt %	Условия ХС CSP conditions	Условия прокаливания на воздухе Calcination conditions
БХС BCS	$\gamma$ -AlOOH/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 95 : 5	450°C, 220 МПа, 30 мин 450°C, 220 МПа, 30 min	—
ДХС DCS	$\alpha$ -AlOOH/ $\gamma$ -AlOOH = 75.3 : 24.7		—
ДХС-600 DCS-600	$\alpha$ -AlOOH/ $\gamma$ -AlOOH = 75.3 : 24.7		600°C, 1 ч 600°C, 1 h

велась в интервале  $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$  с шагом  $0.01^\circ$  и скоростью  $3.5^\circ/\text{мин}$ . Качественное определение фаз выполнено с использованием порошковой базы данных ICDD PDF2<sup>1</sup>. Количественный анализ проведен по формуле расчета концентраций  $C$  (формула 3):

$$C = \frac{I_{\max i}}{\sum_j I_{\max j}} \times 100\%, \quad (3)$$

где  $I_{\max i}$  — интенсивность рефлекса  $i$ -фазы с относительной интенсивностью 100%,  $\sum_j I_{\max j}$  — сумма интенсивностей рефлексов с относительной интенсивностью 100% для всех фаз в исследуемом образце. Морфология синтезированных порошков и микроструктура сколов керамики были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM 6380 (JEOL, Япония). Термический анализ порошкового образца проводили в потоке газов (80 об. % воздуха, 20 об. % аргона) в диапазоне температур от 40 до 700°C при скорости нагрева 10°C/мин на термоанализаторе Netzsch STA 449C Jupiter (Netzsch, Германия). Интегральные структурные характеристики керамических образцов (плотность и открытая пористость) были измерены методом керосинонасыщения в соответствии с ГОСТ 2409-2014<sup>2</sup>. Для определения проницаемости керамики измеряли время, необходимое для протекания 100 мл дистиллированной воды через керамический образец при перепаде давления 0.09 МПа. Расчет проницаемости  $P$  проводили в соответствии с формулой (4):

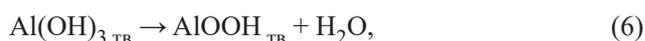
$$P = \frac{V}{St\Delta p}, \quad (4)$$

где  $V$  — объем жидкости, прошедший через мембрану площадью  $S$  за время  $t$  при перепаде давления  $\Delta p$ .

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Характеристики синтезированных порошков оксигидроксида алюминия

Синтез прекурсора для получения порошка  $\alpha$ -AlOOH сопровождался следующими химическими превращениями в растворе (формулы (5) и (6)), а также при прокаливании (формула (7)):



При медленном смешении растворов  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и аммиака образуется осадок гидроксида алюминия по уравнению (5), который в процессе старения под горячим раствором превращается в бемит  $\gamma$ -AlOOH в соответствии с уравнением (6) [19]. Прокаливание полученного осадка на воздухе при 1000°C приводит к формированию оксида алюминия по уравнению (7). По фазовому составу полученный порошок представляет собой смесь переходных модификаций

<sup>1</sup> База данных ICDD PDF2 (<https://www.icdd.com/pdf-2/>). Дата обращения 29.03.2024. / ICDD PDF2 database (<https://www.icdd.com/pdf-2/>). Accessed March 29, 2024.

<sup>2</sup> ГОСТ 2409-2014. Межгосударственный стандарт. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. М.: Стандартинформ; 2014. <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293767/4293767558.pdf>. Дата обращения 29.03.2024. [GOST 2409-2014. Interstate Standard. Refractories. Method for determination of bulk density, apparent and true porosity, water absorption. Moscow: Standartinform; 2014. <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293767/4293767558.pdf>. Accessed March 29, 2024.]



Спустя 260 ч обработки синтезированного оксида алюминия в паре воды при 250°C реакционная смесь содержала 75.3% диаспора и 24.7% бемита (рис. 3). В полученном порошке можно выделить два типа частиц: сильно агломерированные размером 0.3–1.4 мкм, а также растущие среди них крупные кристаллы размером до 7 мкм, обладающие ровными гранями. Появление крупных кристаллов является следствием вторичной рекристаллизации в системе.

В результате обработки в водяном паре порошка гидраргиллита  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub> при температуре 270°C и равновесном давлении 5.50 МПа образовался однофазный бемит с преимущественно пластинчатой формой частиц (рис. 4). Размер частиц в образце составляет от 0.5 до 2.9 мкм. Подобная форма частиц известна также для бемита, синтезированного в классических гидротермальных условиях (в растворе) [25, 26].

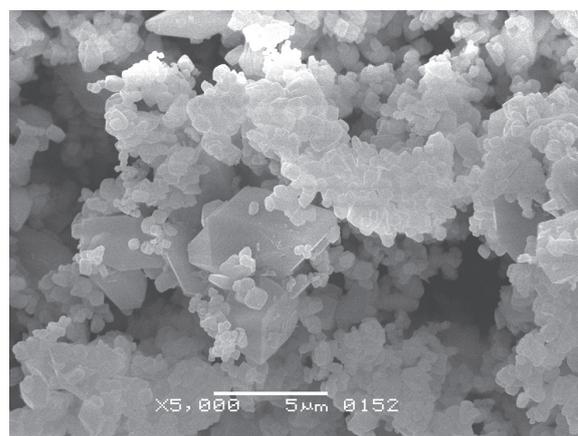
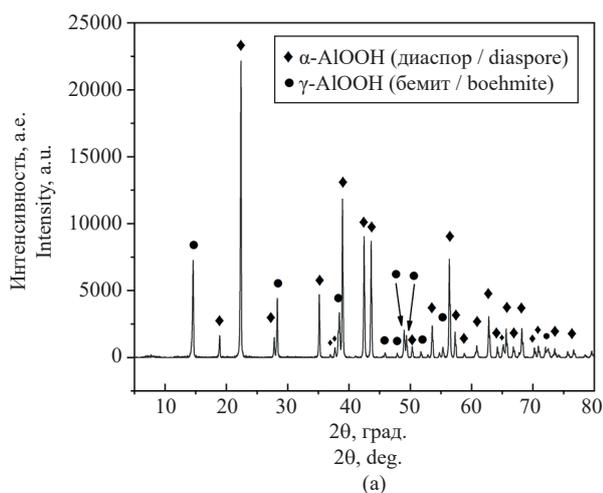


Рис. 3. Дифрактограмма (а) и снимок СЭМ (б) образца диаспора, синтезированного в среде водяного пара при 250°C и равновесном давлении 3.27 МПа в течение 260 ч

Fig. 3. X-ray diffraction pattern (a) and SEM image (b) of diaspore powder synthesized in a water vapor at 250°C and an autogenous pressure of 3.27 MPa for 260 h

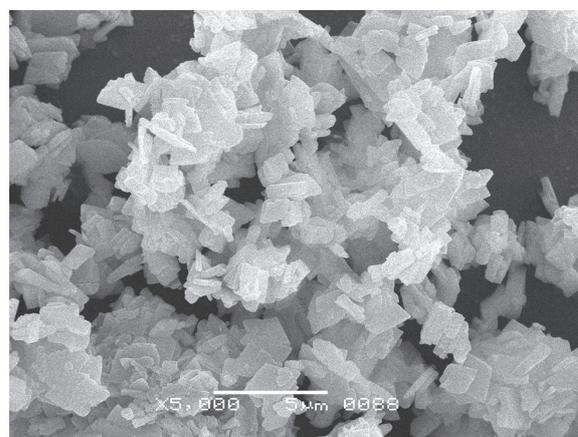
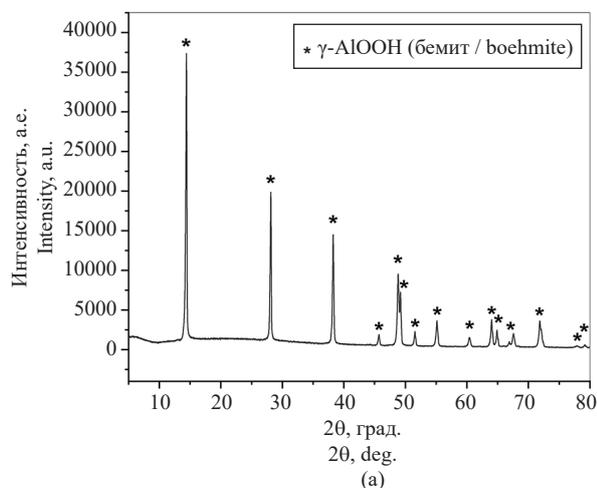


Рис. 4. Дифрактограмма (а) снимок СЭМ (б) порошка бемита, синтезированного в среде водяного пара при 270°C и равновесном давлении 5.50 МПа в течение 14 ч

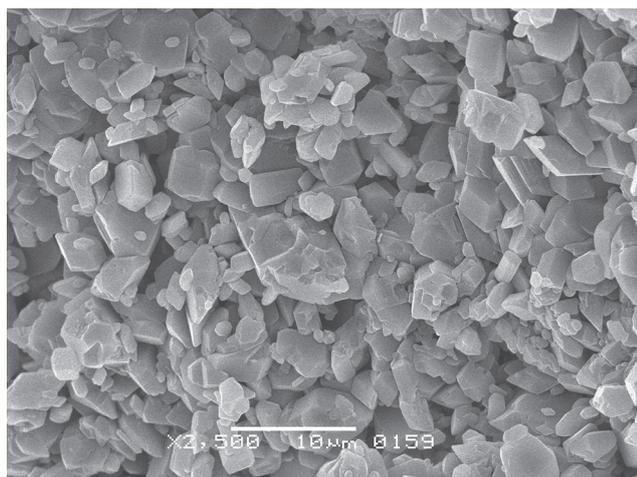
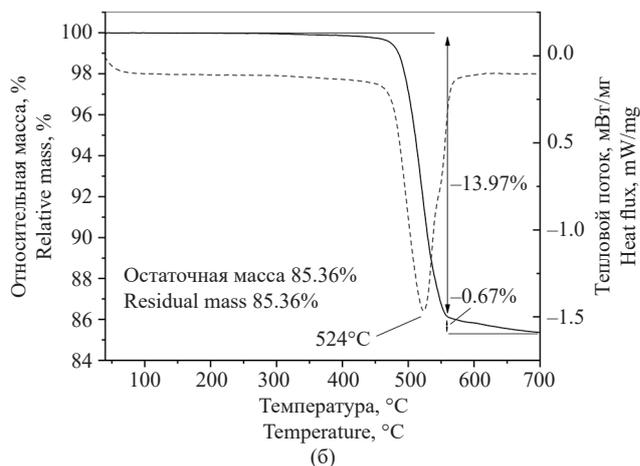
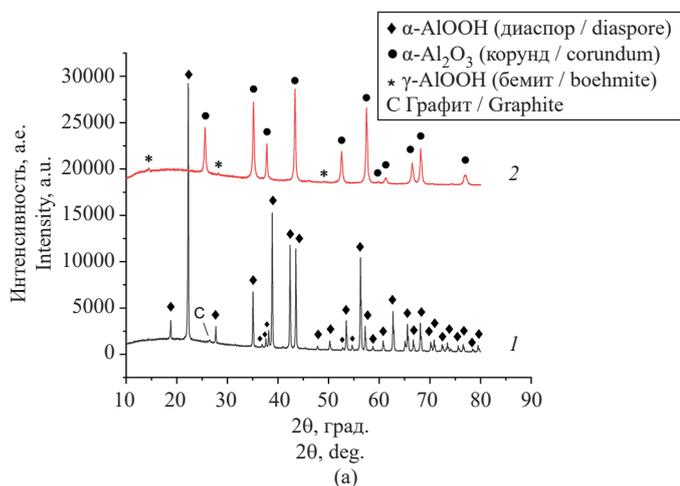
Fig. 4. X-ray diffraction pattern (a) and SEM image (b) of boehmite powder synthesized in a water vapor at 270°C and an autogenous pressure of 5.50 MPa for 14 h

### 3.2. Структура и свойства корундовой керамики, изготовленной с применением метода ХС

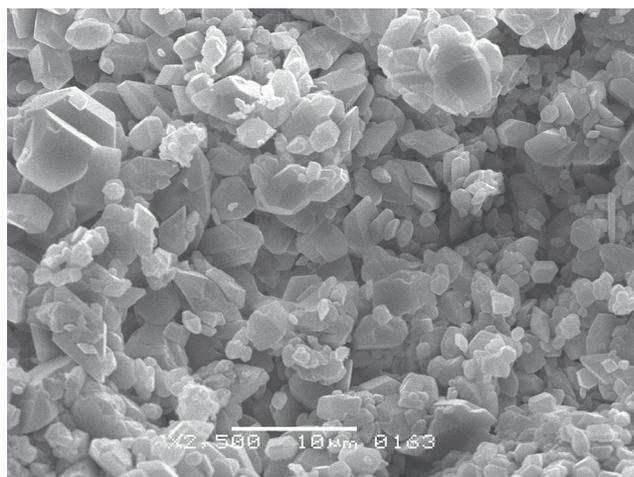
ХС синтезированных порошков  $\alpha$ - и  $\gamma$ -оксигидроксидов алюминия, осуществлявшееся при температуре 450°C и приложенном механическом давлении 220 МПа в течение 30 мин, привело к образованию транспортнопрочных керамических образцов. Фазовый анализ керамики, изготовленной из порошка, состоявшего из смеси 75.3% диаспора и 24.7% бемита, показал, что в ходе ХС завершается фазовый переход бемита в диаспор (рис. 5а). Зерна в полученном материале (рис. 5в) преимущественно близки по форме и размеру с крупными кристаллами, образовавшимися в результате вторичной рекристаллизации в исходном порошке (рис. 4). В процессе

ХС единичные крупные кристаллы, присутствовавшие в порошке, послужили зародышами вторичной рекристаллизации, что привело к существенному увеличению среднего размера зерен керамики по сравнению с исходными частицами (от 0.94 до 2.13 мкм).

С помощью термического анализа керамики, полученной из диаспора, был обнаружен эндотермический эффект около 524°C, сопровождавшийся потерей массы 13.97% (рис. 5б). Новые данные о разложении  $\alpha$ -AlOOH хорошо согласуются с ранее известными из литературы для порошка диаспора [17]. При этом общая потеря массы образцом керамики диаспора при нагревании до 700°C составила 14.63%, что соответствует массовой доле воды, выделяющейся из оксигидроксида алюминия при переходе в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15%). Основываясь на этих данных, керамику



(в)



(г)

**Рис. 5.** Исследование керамики, изготовленной на основе порошка диаспора: (а) дифрактограммы образцов, полученных с помощью ХС (1) и последующего прокаливания при 600°C (2); (б) термический анализ образца после ХС; (в) снимок СЭМ образца после ХС; (г) снимок СЭМ образца после ХС с последующим прокаливанием при 600°C

**Fig. 5.** Study of the ceramics obtained from diaspore powder: (a) X-ray diffraction patterns of the samples manufactured by CSP (1) and CSP with the following calcination at 600°C (2); (b) thermal analysis of the sample after the CSP; (c) SEM image of the sample after CSP; (d) SEM image of the sample after CSP with the following calcination at 600°C

из диаспора прокалили на воздухе при  $600^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч, что привело к ее полному переходу в корунд  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 5а). В микроструктуре корундовой керамики сохранился внешний облик зерен, наблюдавшийся в керамике из диаспора (рис. 5г), при этом их средний размер возрос до 2.78 мкм.

ХС порошка бемита в присутствии добавки 5 мас. % корунда привело к формированию однофазной керамики  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 6). На снимке СЭМ скола образца видно, что материал обладает развитым поровым пространством и состоит из изометричных зерен размерами от 0.42 до 4.23 мкм со средним значением 1.42 мкм. Зерна имеют характерную для корунда гексагональную огранку.

Корундовая керамика, полученная из различных по фазовому составу порошков оксигидроксида алюминия, имеет близкие значения относительной плотности в диапазоне 46–48% (табл. 2). При этом в образце, изготовленном в одну стадию ХС из порошка бемита (БХС), практически отсутствует закрытая пористость (5.9%), а открытые поры составляют около половины объема материала (47.9%). Образец ДХС-600, изготовленный из порошка с содержанием

диаспора, обладает более низкой открытой пористостью (39.0%). Следует отметить, что в образце ДХС до прокаливания на воздухе открытая пористость составляла только 9.0%. Прокаливание оказало незначительное влияние на закрытую пористость, наблюдалось ее увеличение от 12.3 до 13.8%. Принимая во внимание различную теоретическую плотность бемита и диаспора ( $3.08$  и  $3.38$  г/см<sup>3</sup> соответственно), можно заключить, что решающую роль в формировании открытой пористости играет фазовый переход оксигидроксида в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , обладающий более высокой теоретической плотностью ( $3.96$  г/см<sup>3</sup>).

Значения открытой пористости, наблюдаемые в изготовленной корундовой керамике, сопоставимы с приводимыми в литературе для керамических подложек, выполненных из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и предназначенных для изготовления фильтрующих мембран (30–40% открытой пористости) [27, 28]. Проницаемость полученных в настоящей работе пористых материалов для чистой воды составляет более 5000 л/(м<sup>2</sup>·ч·бар) (табл. 2) и согласуется с величиной открытой пористости: корундовая керамика из порошка бемита имеет более высокую открытую пористость

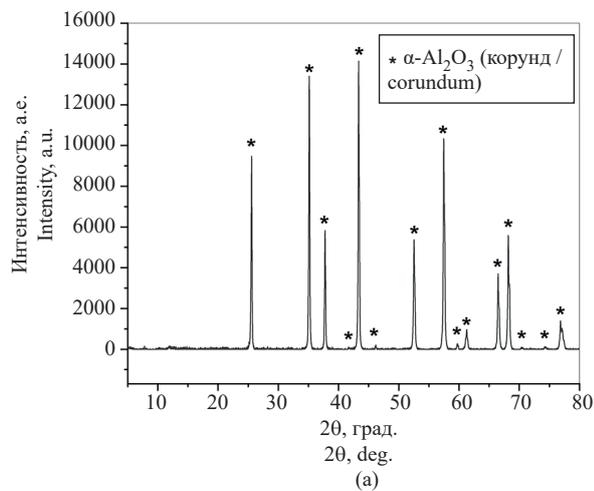


Рис. 6. Дифрактограмма (а) снимок СЭМ (б) керамики, изготовленной методом ХС из порошка бемита

Fig. 6. X-ray diffraction pattern (a) and SEM image (b) of ceramics obtained by a cold sintering processing of a boehmite powder

Таблица 2. Интегральные структурные характеристики и проницаемость корундовой керамики, изготовленной с помощью метода ХС

Table 2. Integral structural characteristics and permeability of corundum ceramics fabricated using the CSP method

Наименование образца керамики Ceramic sample name	Относительная плотность, % Relative density, %	Открытая пористость, % Open porosity, %	Проницаемость, л/(м <sup>2</sup> ·ч·бар) Permeability, L/(m <sup>2</sup> ·h·bar)
БХС BCS	46.2	47.9	5370
ДХС-600 DCS-600	47.2	39.0	5020

и проницаемость по сравнению с таковыми у керамики из диаспора. Подобные значения проницаемости были указаны различными авторами для керамических фильтрующих мембран из  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Так, в работе [29] корундовые подложки с проницаемостью 4000 л/(м<sup>2</sup>·ч·бар) погружали в суспензию порошка  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с последующей сушкой и обжигом для получения однослойных мембран с проницаемостью около 1000 л/(м<sup>2</sup>·ч·бар). Аналогично авторы [30], применяя менее проницаемые подложки (614 л/(м<sup>2</sup>·ч·бар)), изготовили однослойные мембраны с проницаемостью 388 л/(м<sup>2</sup>·ч·бар), а также двухслойные — с проницаемостью 311 л/(м<sup>2</sup>·ч·бар). С помощью фильтрации суспензии через подложку с проницаемостью 4700 л/(м<sup>2</sup>·ч·бар) в работе [31] была получена мембрана с проницаемостью 550 л/(м<sup>2</sup>·ч·бар). В других исследованиях мембраны для микрофильтрации, полностью состоящие из корунда, обладали проницаемостью для чистой воды от 2150 до 8000 л/(м<sup>2</sup>·ч·бар) [27, 28, 32]. Проницаемость полученных в настоящей работе пористых керамических изделий при сравнении с литературными данными позволяет рассматривать возможность их использования в качестве компонентов фильтрующих систем. В зависимости от назначения системы (от макро- до нанофильтрации) подобные материалы могут быть перспективны как для самостоятельного применения, так и в качестве подложек для мембран более тонкой очистки воды. Значительным преимуществом такой пористой корундовой керамики перед известными в настоящее время аналогами является высокая энергоэффективность, экспрессность и малая трудоемкость метода ее изготовления — ХС оксогидроксидов алюминия, в том числе, широкодоступного порошка бемита. В дальнейшем развитие данной технологии пористой корундовой керамики предполагает изучение структуры ее порового пространства, механических свойств и возможностей изготовления многослойных материалов с переменной пористостью.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показана возможность применения метода ХС для изготовления пористой корундовой керамики, исходя из оксогидроксидов алюминия и воды. ХС порошка бемита  $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$  с добавкой корунда  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в присутствии 20 мас. % воды при температуре 450°C и приложенном механическом давлении 220 МПа в течение 30 мин позволяет напрямую получить однофазную керамику  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с открытой пористостью 47.9%. При ХС смеси порошков диаспора  $\alpha$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$  (75.3%) и бемита (24.3%) образуется однофазная керамика из диаспора, которая

полностью переходит в корундовую с открытой пористостью 39.0% в результате прокаливании на воздухе при 600°C в течение 1 ч. Изготовленная из оксогидроксидов алюминия керамика обладает проницаемостью для чистой воды более 5000 л/(м<sup>2</sup>·ч·бар), что позволяет рассматривать ее как материал, перспективный для использования в системах фильтрации. Применение ХС обеспечивает повышение эффективности изготовления пористой корундовой керамики по сравнению с традиционной технологией за счет экономии энергии и отсутствия необходимости использования вспомогательных веществ (связующих, порообразующих агентов и пр.).

#### Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-73-00318.

#### Acknowledgments

The research was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 22-73-00318.

#### Вклад авторов

**А.А. Холодкова** — общее руководство, сканирующая электронная микроскопия, проведение измерений проницаемости, написание текста статьи.

**А.В. Смирнов** — научное редактирование, концептуализация.

**М.В. Корнюшин, Л.А. Арбанас** — проведение экспериментов по холодному спеканию.

**В.Е. Базарова** — определение интегральных структурных характеристик керамики.

**Л.А. Арбанас, А.Н. Хрусталеv** — рентгенофазовый анализ.

**А.В. Шумянцев, С.Ю. Купреенко** — термический анализ.

**Ю.Д. Ивакин** — концептуализация, синтез порошков оксогидроксидов алюминия.

#### Authors' contributions

**A.A. Kholodkova** — general management, scanning electron microscopy, permeability measurements, and writing the text of the article.

**A.V. Smirnov** — scientific editing, conceptualization.

**M.V. Korniyushin, L.A. Arbanas** — experiments on the cold sintering.

**V.E. Bazarova** — density and porosity measurements.

**L.A. Arbanas, A.N. Khrustalev** — X-ray diffraction analysis.

**A.V. Shumyantsev, S.Yu. Kupreenko** — thermal analysis.

**Yu.D. Ivakin** — conceptualization, synthesis of aluminum oxohydroxides.

*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. Amrute A.P., Jeske K., Łodziana Z., Prieto G., Schüth F. Hydrothermal Stability of High-Surface-Area  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Its Use as a Support for Hydrothermally Stable Fischer–Tropsch Synthesis Catalysts. *Chem. Mater.* 2020;32(10):4369–4374. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01587>
2. Huang C.L., Wang J.J., Huang C.Y. Sintering behavior and microwave dielectric properties of nano alpha-alumina. *Mater. Lett.* 2005;59(28):3746–3749. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.06.053>
3. Asimakopoulou A., Gkekas I., Kastrinaki G., Prigione A., Zaspalis V.T., Petrakis S. Biocompatibility of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Ceramic Substrates with Human Neural Precursor Cells. *J. Funct. Biomater.* 2020;11(3):65. <https://doi.org/10.3390/jfb11030065>
4. MacKenzie K.J.D., Temuujin J., Okada K. Thermal decomposition of mechanically activated gibbsite. *Thermochim. Acta.* 1999;327(1–2):103–108. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(98\)00609-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00609-1)
5. Xie Y., Kocaefe D., Kocaefe Y., Cheng J., Liu W. The Effect of Novel Synthetic Methods and Parameters Control on Morphology of Nano-alumina Particles. *Nanoscale Res. Lett.* 2016;11(1):259. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1472-z>
6. Suchanek W.L. Hydrothermal Synthesis of Alpha Alumina ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) Powders: Study of the Processing Variables and Growth Mechanisms. *J. Am. Ceram. Soc.* 2010;93(2):399–412. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03399.x>
7. Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Муравьева Г.П. Индуцированное формирование кристаллов корунда в сверхкритическом водном флюиде. *Сверхкритические флюиды: теория и практика.* 2014;9(3):36–54. [Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Muravieva G.P. Induced formation of corundum crystals in supercritical water fluid. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2015;9(7):1082–1094. <https://doi.org/10.1134/S1990793115070088>] [Original Russian Text: Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Muravieva G.P. Induced formation of corundum crystals in supercritical water fluid. *Sverkhkritischeskie Flyuidy: Teoriya i Praktika.* 2014;9(3):36–54 (in Russ.).]
8. Galotta A., Sglavo V.M. The cold sintering process: A review on processing features, densification mechanisms and perspectives. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021;41(16):1–17. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.024>
9. Ndayishimiye A., Sengul M.Y., Sada T., Dursun S., Bang S.H., Grady Z.A., et al. Roadmap for densification in cold sintering: Chemical pathways. *Open Ceram.* 2020;2:100019. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2020.100019>
10. Huang Y., Huang K., Zhou S., Lin C., Wu X., Gao M., et al. Influence of incongruent dissolution-precipitation on 8YSZ ceramics during cold sintering process. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022;42(5):2362–2369. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.072>
11. Ndayishimiye A., Fan Z., Mena-Garcia J., Anderson J.M., Randall C.A. Coalescence in cold sintering: A study on sodium molybdate. *Open Ceram.* 2022;11:100293. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2022.100293>
12. Ивакин Ю.Д., Смирнов А.В., Кормилицин М.Н., Холодкова А.А., Васин А.А., Корнюшин М.В., Тарасовский В.П., Рыбальченко В.В. Влияние механического давления на рекристаллизацию оксида цинка в водной среде при холодном спекании. *Сверхкритические флюиды: теория и практика.* 2021;16(1):17–51. <https://doi.org/10.34984/SCFTP.2021.16.1.002>
- [Ivakin Yu.D., Smirnov A.V., Kormilitsin M.N., Kholodkova A.A., et al. Effect of Mechanical Pressure on the Recrystallization of Zinc Oxide in a Water Fluid Medium under Cold Sintering. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2021;15(8):1228–1250. <https://doi.org/10.1134/S1990793121080054>] [Original Russian Text: Ivakin Yu.D., Smirnov A.V., Kormilitsin M.N., Kholodkova A.A., Vasin A.A., Korniyushin M.V., Tarasovskii V.P., Rybal'chenko V.V. Effect of Mechanical Pressure on the Recrystallization of Zinc Oxide in a Water Fluid Medium under Cold Sintering. *Sverkhkritischeskie Flyuidy: Teoriya i Praktika.* 2021;16(1):17–51 (in Russ.). <https://doi.org/10.34984/SCFTP.2021.16.1.002>]
13. Sengul M.Y., Guo J., Randall C.A., van Duin A.C.T. Water-Mediated Surface Diffusion Mechanism Enables the Cold Sintering Process: A Combined Computational and Experimental Study. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019;58(36):12420–12424. <https://doi.org/10.1002/anie.201904738>
14. Kang S., Zhao X., Guo J., Liang J., Sun J., Yang Y, et al. Thermal-assisted cold sintering study of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics: Enabled with a soluble  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  intermediate phase. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2023;43(2):478–485. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.10.039>
15. Kholodkova A.A., Korniyushin M.V., Pakhomov M.A., Smirnov A.V., Ivakin Y.D. Water-Assisted Cold Sintering of Alumina Ceramics in SPS Conditions. *Ceramics.* 2023;6(2):1113–1128. <https://doi.org/10.3390/ceramics6020066>
16. Yamaguchi K., Hashimoto S. Effect of phase transformation in cold sintering of aluminum hydroxide. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2024;44(5):2754–2761. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.12.054>
17. Klopogge J.T., Ruan H.D., Frost R.L. Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspor. *J. Mater. Sci.* 2002;37(6):1121–1129. <https://doi.org/10.1023/A:1014303119055>
18. Banerjee J.C., De S.K., Nandi D.N. Diaspor as a Refractory Raw Material. *Trans. Indian Ceram. Soc.* 1966;25(1):80–84. <https://doi.org/10.1080/0371750X.1966.10855557>
19. Parida K.M., Pradhan A.C., Das J., Sahu N. Synthesis and characterization of nano-sized porous gamma-alumina by control precipitation method. *Mater. Chem. Phys.* 2009;113(1):244–248. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.076>
20. He F., Li W., Pang T., Zhou L., Wang C., Liu H., et al. Hydrothermal synthesis of boehmite nanorods from alumina sols. *Ceram. Int.* 2022;48(13):18035–18047. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.212>
21. Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A., Avdeeva V.V., Danchevskaya M.N., Simonenko N.P., et al. Recrystallization of nanosized boehmite in an aqueous medium. *Powder Technol.* 2023;413:118030. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.118030>
22. Егорова С.Р., Мухамедьярова А.Н., Чжан Ю., Ламберов А.А. Влияние гидротермальной обработки  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  на свойства бемита. *Бутлеровские сообщения.* 2017;51(7):102–114. <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/17-51-7-102> [Egorova S.R., Muhamedyarova A.N., Zhang Yu., Lamberov A.A. Effect of hydrothermal treatment of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  on boehmite properties. *Butlerov Commun.* 2017;51(7):102–114 (in Russ.). <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/17-51-7-102>]

23. Torkar K. Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 5. Mitt.: Darstellung von reinstem  $\alpha$ -Aluminiumoxyd und Diaspor. *Monatshefte für Chemie*. 1960;91(5):757–763. <https://doi.org/10.1007/BF00929547>
24. Carim A.H., Rohrer G.S., Dando N.R., Tzeng S., Rohrer C.L., Perrotta A.J. Conversion of Diaspore to Corundum: A New  $\alpha$ -Alumina Transformation Sequence. *J. Am. Ceram. Soc.* 1997;80(10):2677–2680. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03171.x>
25. Oh C.J., Yi Y.K., Kim S.J., Tran T., Kim M.J. Production of micro-crystalline boehmite from hydrothermal processing of Bayer plant alumina tri-hydrate. *Powder Technol.* 2013;235:556–562. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.10.041>
26. Santos P.D.S., Coelho A.C.V., Santos H.D.S., Kiyohara P.K. Hydrothermal synthesis of well-crystallised boehmite crystals of various shapes. *Mater. Res.* 2009;12(4):437–445. <http://doi.org/10.1590/S1516-14392009000400012>
27. Liu Y., Zhu W., Guan K., Peng C., Wu J. Preparation of high permeable alumina ceramic membrane with good separation performance via UV curing technique. *RSC Adv.* 2018;8(24):13567–13577. <https://doi.org/10.1039/C7RA13195J>
28. Zhu J., Fan Y., Xu N. Modified dip-coating method for preparation of pinhole-free ceramic membranes. *J. Membr. Sci.* 2011;367(1–2):14–20. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.024>
29. Ha J.H., Abbas Bukhari S.Z., Lee J., Song I.H., Park C. Preparation processes and characterizations of alumina-coated alumina support layers and alumina-coated natural material-based support layers for microfiltration. *Ceram. Int.* 2016;42(12):13796–13804. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.181>
30. Naseer D., Ha J.H., Lee J., Song I.H. Preparation of  $Al_2O_3$  Multichannel Cylindrical-Tube-Type Microfiltration Membrane with Surface Modification. *Appl. Sci.* 2022;12(16):7993. <https://doi.org/10.3390/app12167993>
31. Song I.H., Bae B.S., Ha J.H., Lee J. Effect of hydraulic pressure on alumina coating on pore characteristics of flat-sheet ceramic membrane. *Ceram. Int.* 2017;43(13):10502–10507. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.098>
32. Feng J., Fan Y., Qi H., Xu N. Co-sintering synthesis of tubular bilayer  $\alpha$ -alumina membrane. *J. Membr. Sci.* 2007;288(1–2):20–27. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.09.034>

## Об авторах

**Холодкова Анастасия Андреевна**, к.х.н., старший научный сотрудник Управления координации научных исследований, ФГБОУ ВО «Государственный университет управления» (109542, Россия, Москва, Рязанский пр-т, д. 99). E-mail: [anastasia.kholodkova@gmail.com](mailto:anastasia.kholodkova@gmail.com). Scopus Author ID 56530861400, Researcher ID M-2169-2016, SPIN-код РИНЦ 7256-7784, <https://orcid.org/0000-0002-9627-2355>

**Корнюшин Максим Витальевич**, младший научный сотрудник, Управление координации научных исследований, ФГБОУ ВО «Государственный университет управления» (109542, Россия, Москва, Рязанский пр-т, д. 99). E-mail: [maksim.korn0312@yandex.ru](mailto:maksim.korn0312@yandex.ru). Scopus Author ID 57219230569, SPIN-код РИНЦ 7995-3408, <https://orcid.org/0000-0001-6104-7716>

**Смирнов Андрей Владимирович**, к.т.н., заведующий Лабораторией керамических материалов и технологий, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: [smirnov\\_av@mirea.ru](mailto:smirnov_av@mirea.ru). ResearcherID J-2763-2017, Scopus Author ID 56970389000, SPIN-код РИНЦ 2919-9250, <https://orcid.org/0000-0002-4415-5747>

**Арбанас Левко Андреевич**, стажер-исследователь, Лаборатория керамических материалов и технологий, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: [levko.147@icloud.com](mailto:levko.147@icloud.com). Scopus Author ID 58523360800, <https://orcid.org/0009-0005-9813-8829>

**Хрусталев Арсений Николаевич**, инженер, Лаборатория керамических материалов и технологий, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: [lywn@yandex.ru](mailto:lywn@yandex.ru). SPIN-код РИНЦ 6804-4093, <https://orcid.org/0000-0002-5386-7850>

**Базарова Виктория Евгеньевна**, инженер, Лаборатория керамических материалов и технологий, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: [bazarovave@yandex.ru](mailto:bazarovave@yandex.ru). <https://orcid.org/0009-0000-8865-2828>

**Шумянец Алексей Викторович**, к.х.н., научный сотрудник, Лаборатория катализа и газовой электрохимии кафедры физической химии, Химический факультет, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 9); главный специалист подразделения, ФГБН «Всероссийский институт научной и технической информации Российской академии наук» (125190, Россия, Москва, ул. Усиевича, д. 20). E-mail: [alex-chim@mail.ru](mailto:alex-chim@mail.ru). Scopus Author ID 57193644084, <https://orcid.org/0000-0002-0166-4912>

**Купреенко Степан Юрьевич**, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Лаборатория катализа и газовой электрохимии кафедры физической химии, Химический факультет, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 9). E-mail: [kupreenko@physics.msu.ru](mailto:kupreenko@physics.msu.ru). Scopus Author ID 54784525900, SPIN-код РИНЦ 4587-9183, <https://orcid.org/0000-0003-3469-9406>

**Ивакин Юрий Дмитриевич**, к.х.н., старший научный сотрудник, Лаборатория катализа и газовой электрохимии кафедры физической химии, Химический факультет, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 9); старший научный сотрудник, Инжиниринговый центр мобильных решений, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: [ivakin@kge.msu.ru](mailto:ivakin@kge.msu.ru). Scopus Author ID 6603058433, SPIN-код РИНЦ 7337-4173, <https://orcid.org/0000-0002-8416-3071>

## About the authors

**Anastasia A. Kholodkova**, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Department of Scientific Research Coordination, State University of Management (99, Ryazansky pr., Moscow, 109545, Russia). E-mail: [anastasia.kholodkova@gmail.com](mailto:anastasia.kholodkova@gmail.com). Scopus Author ID 56530861400, Researcher ID M-2169-2016, RSCI SPIN-code 7256-7784, <https://orcid.org/0000-0002-9627-2355>

**Maksim V. Korniyushin**, Junior Researcher, Department of Scientific Research Coordination, State University of Management (99, Ryazansky pr., Moscow, 109545, Russia). E-mail: [maksim.korn0312@yandex.ru](mailto:maksim.korn0312@yandex.ru). Scopus Author ID 57219230569, RSCI SPIN-code 7995-3408, <https://orcid.org/0000-0001-6104-7716>

**Andrey V. Smirnov**, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Ceramic Materials and Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: [smirnov\\_av@mirea.ru](mailto:smirnov_av@mirea.ru). ResearcherID J-2763-2017, Scopus Author ID 56970389000, RSCI SPIN-code 2919-9250, <https://orcid.org/0000-0002-4415-5747>

**Levko A. Arbanas**, Research Intern, Laboratory of Ceramic Materials and Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: [levko.147@icloud.com](mailto:levko.147@icloud.com). Scopus Author ID 58523360800, <https://orcid.org/0009-0005-9813-8829>

**Arseniy N. Khrustalev**, Engineer, Laboratory of Ceramic Materials and Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: [lywn@yandex.ru](mailto:lywn@yandex.ru). RSCI SPIN-code 6804-4093, <https://orcid.org/0000-0002-5386-7850>

**Viktoriya E. Bazarova**, Engineer, Laboratory of Ceramic Materials and Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: [bazarovave@yandex.ru](mailto:bazarovave@yandex.ru). <https://orcid.org/0009-0000-8865-2828>

**Aleksey V. Shumyantsev**, Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Laboratory of Catalysis and Gas Electrochemistry, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University (1-9, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia); Chief Specialist of the Department, Russian Institute for Scientific and Technical Information (20, Usievicha ul., Moscow, 125190, Russia). E-mail: [alex-chim@mail.ru](mailto:alex-chim@mail.ru). Scopus Author ID 57193644084, <https://orcid.org/0000-0002-0166-4912>

**Stepan Yu. Kupreenko**, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Laboratory of Catalysis and Gas Electrochemistry, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University (1-9, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia). E-mail: [kupreenko@physics.msu.ru](mailto:kupreenko@physics.msu.ru). Scopus Author ID 54784525900, RSCI SPIN-code 4587-9183, <https://orcid.org/0000-0003-3469-9406>

**Yurii D. Ivakin**, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Laboratory of Catalysis and Gas Electrochemistry, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University (1-9, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia); Senior Researcher, Mobile Solutions Engineering Center, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: [ivakin@kge.msu.ru](mailto:ivakin@kge.msu.ru). Scopus Author ID 6603058433, RSCI SPIN-code 7337-4173, <https://orcid.org/0000-0002-8416-3071>

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

УДК 655.026

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-350-359>

EDN EZTLUE



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## Применение межслойной перфорации и закладки прозрачных элементов в технологии дублированных декоративных полимерных пленок

А.А. Николаев✉, А.П. Кондратов

Московский политехнический университет, Москва, 127008 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: [nikolaevaleksandr1992@gmail.com](mailto:nikolaevaleksandr1992@gmail.com)

### Аннотация

**Цель.** Исследовать технологии многослойных пленок из прозрачных термопластичных полимеров, способы модификации их надмолекулярной структуры, а также изучить их оптические свойства с помощью оптико-поляризационных методов для использования модифицированных пленок в качестве декоративных и дизайнерских материалов в современной архитектуре.

**Методы.** Объектами исследования являлись промышленные образцы пленок полистирола, полиэтилена низкой плотности, полипропилена и поливинилхлорида различных производителей («Дон Полимер», «Вектор» и «Сибур»). Оптические свойства пленок исследовали с помощью спектрофотометрии в поляризованном потоке света. Для модификации надмолекулярной структуры полимеров поверхности пленок обрабатывали в изометрических условиях летучими растворителями или их водными растворами. Части слоев многослойных пленок удаляли высечкой штанцевым ножом с помощью пресса или ручным устройством для перфорации полиграфических материалов.

**Результаты.** Получены спектральные характеристики многослойных пленок из нескольких прозрачных термопластичных полимеров в поляризованном потоке света. Показаны возможности получения широкой палитры цветов и контрастных изображений механическим удалением части слоев многослойных пленок. Обнаружен эффект «псевдоисчезновения» внешнего слоя при обработке пакета пленок в изометрических условиях летучими растворителями или их водными растворами.

**Выводы.** На примере крупнотоннажных термопластов показано, что сочетанием технологических приемов сборки, перфорирования и локальной пластификации пленок из прозрачных термопластичных полимеров можно решать задачи создания многоцветных материалов с эффектом плеохроизма для различных сфер деятельности человека. Возможность скрытого кодирования информации на многослойных упаковочных материалах, ее визуализации и инструментального считывания в поляризованном свете подтверждена достаточным цветовым отличием и контрастом в 150 и 60 единиц соответственно. Показана возможность получения нескольких монохромных тонов различной светлоты и яркости варьированием числа слоев или перфорацией пленок в многослойных материалах.

### Ключевые слова

двойное лучепреломление, интерференционное изображение, модификация, термоусадочные пленки, внутренние напряжения, надмолекулярная структура

Поступила: 28.02.2023

Доработана: 27.12.2023

Принята в печать: 21.06.2024

### Для цитирования

Николаев А.А., Кондратов А.П. Применение межслойной перфорации и закладки прозрачных элементов в технологии дублированных декоративных полимерных пленок. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(4):350–359. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-350-359>

RESEARCH ARTICLE

# Application of interlayer perforation and installation of transparent elements in the technology of duplicated decorative polymer films

Alexander A. Nikolaev✉, Alexander P. Kondratov

Moscow Polytechnic University, Moscow, 127008 Russia

✉ Corresponding author; e-mail: nikolaevaleksandr1992@gmail.com

## Abstract

**Objectives.** To develop technologies for producing multilayer films of transparent thermoplastic polymers; to study methods of modifying their supramolecular structure; and to determine their optical properties by means of optical-polarization methods for the use of modified films as decorative and design materials in modern architecture.

**Methods.** Industrial samples of polystyrene, low-density polyethylene, polypropylene, and polyvinyl chloride films from various manufacturers (*Don Polimer*, *Vektor*, and *Sibur*) were the objects of the study. The optical properties of the films were studied by means of polarized-light spectrophotometry. In order to modify the supramolecular structure of the polymers, the surfaces of the films were treated under isometric conditions with volatile solvents or their aqueous solutions. Parts of the layers of multilayer films were removed by cutting with a punching knife using a press or with a manual device for perforating printing materials.

**Results.** The spectral characteristics of multilayer films of several transparent thermoplastic polymers in polarized light were determined. The study showed that a wide palette of colors and contrasting images can be obtained by mechanically removing part of the layers of multilayer films. The phenomenon of pseudo-disappearance of the outermost layer was discovered after treatment of a stack of films under isometric conditions with volatile solvents or their aqueous solutions.

**Conclusions.** Based on the example of large-scale production thermoplastics, it was shown that a combination of technological methods of stacking, perforation, and local plasticization of films of transparent thermoplastic polymers can produce pleochroic multicolor materials for a range of human activities. The possibility of hidden coding of information on multilayer packaging materials, and its visualization and instrumental reading in polarized light was confirmed by color differential and contrast of 150 and 60 units, respectively. It was also shown that several monochrome tones of different lightness and brightness can be obtained by varying the number of layers or perforating the films in multilayer materials.

## Keywords

birefringence, interference image, modification, shrink films, internal stresses, supramolecular structure

Submitted: 28.02.2023

Revised: 27.12.2023

Accepted: 21.06.2024

## For citation

Nikolaev A.A., Kondratov A.P. Application of interlayer perforation and installation of transparent elements in the technology of duplicated decorative polymer films. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(4):350–359. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-350-359>

## ВВЕДЕНИЕ

Известные оптические эффекты в поляризованном свете в виде яркой цветной окраски чередующихся полос, возникающих в прозрачных полимерных телах, при наличии механических напряжений позволяют прогнозировать их разрушение и/или контролировать допустимый уровень нагрузки при эксплуатации [1–2]. Этот практически важный и эффективный прием неразрушающего контроля и механического испытания моделей из прозрачных материалов применяется при конструировании сложных деталей машин и строительных

конструкций. Другим важным применением цветных оптических эффектов в поляризованном свете в прозрачных полимерах является технология скрытой маркировки упаковки [3] и создание цветных ярлыков, многослойных этикеток и других элементов оригинальных полимерных изделий для их защиты от подделки. Преимущества таких технологий заключаются в получении привлекающих внимание цветных эффектов на изделиях и упаковке без использования токсичных красителей и пигментов, возможности вторичной переработки использованных по назначению изделий и упаковки из термопластичных полимерных материалов, налаженном

производстве исходного сырья (крупнотоннажных полимеров) [4].

Цвета, возникающие в результате взаимодействия света с пространственно-упорядоченными или квазиаморфными наноструктурами или микроструктурами, называют структурными цветами [5]. Такие цвета широко встречаются в природе у различных насекомых, растений и животных [6, 7]. Структурные цвета с широкой палитрой оттенков появляются и в прозрачных полимерных пленках с высоким уровнем внутренних напряжений при прохождении сквозь них поляризованного света. Чувствительность структурного цвета пленок из крупнотоннажных термопластов к тепловому воздействию весьма специфична, зависит от наличия в них низкомолекулярных ингредиентов и особенностей технологии формирования пленок, что незначительно увеличивает их себестоимость, но существенно расширяет область применения [8].

Внутренние напряжения в полимерных изделиях и пленках являются естественным следствием технологии их производства [9]. В производстве тонкой полимерной пленки применяют экструзию и фильерную вытяжку расплава с последующей ориентацией эластичной заготовки, в процессе которой в пленке фиксируются внутренние напряжения. Таким образом получают одномерные анизотропные термоусадочные этикетки и двуосноориентированные пленки из термопластов: полипропилена, полиэтилена, поливинилхлорида и полиамидов [10, 11]. Комбинация и дублирование этих материалов открывает новые возможности практического применения в различных отраслях промышленности и строительства, в том числе за счет многообразия оптических эффектов [12], обусловленных преломлением, отражением, поляризацией и интерференцией естественного дневного и искусственного света, являющегося совокупностью многофазного электромагнитного излучения [13].

Известно, что интенсивность белого света после прохождения через прозрачную систему «поляризатор — напряженные структуры — поляризатор» можно определить выражением

$$I = \sin^2 2\alpha \sum I_{\lambda} \sin^2 \frac{\Phi_{\lambda}}{2},$$

где  $I$  — интенсивность света;  $\alpha$  — угол между осью поляризации и вектором падающего света;  $I_{\lambda}$  — интенсивность света длины волны из спектра;  $\Phi_{\lambda}$  — разность хода длины волны из спектра излучения [1].

Разность фаз в точке наблюдения сквозь пленку светящихся и отражающих свет объектов зависит от внутренних напряжений и обуславливает эффект плеохроизма, т.е. зависимости их цвета от взаимного расположения относительно источника излучения и наблюдателя. Плеохроизм предложено использовать для создания новых способов защиты от подделки изделий из прозрачных полимеров и идентификации оригинальной продукции по упаковке, а также в производстве декоративных световых панелей и прозрачных элементов интерьера помещений [14, 15].

Цель работы — исследовать рецептурно-технологические приемы управления эффектом плеохроизма в многослойных полимерных материалах из термопластичных полимеров и обосновать возможность использования их для скрытой записи информации путем штрихового кодирования.

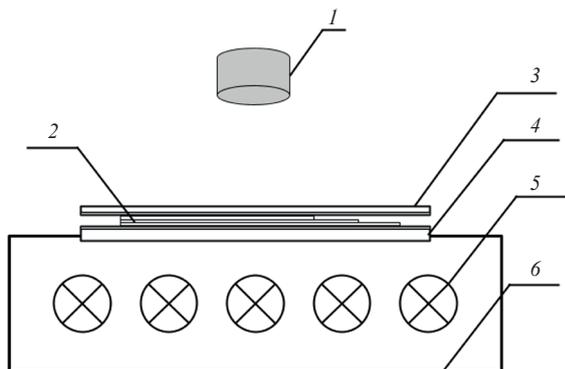
## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования являлись промышленные образцы бесцветных прозрачных термоусадочных пленок из термопластичных карбоцепных полимеров российского производства — полиэтилена низкой плотности толщиной  $50 \pm 2$  мкм, полипропилена толщиной  $30 \pm 1.5$  мкм марки Biaxplen HGPL (*Сибур-Биакспен*, Россия), поливинилхлорида  $50 \pm 2$  мкм (*Дон-Полимер*, Россия), полистирола  $60 \pm 2$  мкм (*Вектор*, Россия).

Эксперименты по исследованию эффекта двойного лучепреломления проводились на лабораторном стенде (рис. 1), предназначенном для фотографирования и оптических измерений в проходящем поляризованном свете. В качестве источника излучения использовалась лента диодов с цветовой температурой проходящего светового потока (6500 К) и нелинейной спектральной характеристикой (рис. 2). Светодиодная лента размещена по периметру герметичного короба с прозрачным «окном» из силикатного стекла, на котором располагался пленочный линейный поляризатор фирмы *Nitto Denko* (Япония). После прохождения сквозь поляризатор и анализатор в скрещенном положении спектр излучения можно считать монотонным или линейным [1, 13] (рис. 2).

Для получения спектральных характеристик источника излучения, поляризационных пленок и пакетов термоусадочных пленок до и после внешних воздействий, использовали спектрофотометр *X-Rite i1Pro* (*X-Rite Incorporated*, США) с модулем командной строки *spotread* из программного обеспечения *ArgyllCMS*<sup>1</sup> версии 2.3.0. При измерении

<sup>1</sup> <https://www.argyllcms.com/>. Дата обращения 08.02.2023. / Accessed February 8, 2023.



**Рис. 1.** Схема стенда для получения спектральных характеристик образцов пленки (1) спектрофотометр; (2) образец пленки или пакет пленок (стопа Столетова); (3) подвижный поляризатор; (4) неподвижный поляризатор; (5) лента светодиодов по периметру камеры; (6) герметичная камера

**Fig. 1.** Schematic of a setup for measuring the spectral characteristics of film samples: (1) spectrophotometer, (2) a film sample or a stack of films (Stoletov's stack), (3) movable polarizer, (4) fixed polarizer, (5) light-emitting diode (LED) strip around the perimeter of the camera, and (6) sealed chamber

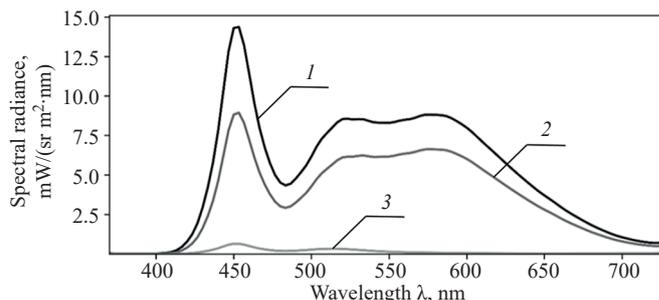
использовался режим «высокого разрешения» (шаг измерений равен 3.333 нм). Характеристики излучения и цвет проходящего потока света записывались в единицах энергетической яркости — ватт настерадиан на квадратный метр на нанометр ( $\text{mW}/(\text{m}^2 \cdot \text{sr} \cdot \text{nm})$ ). Спектрофотометр также использовался для оценки контраста изображений, видимых в поляризованном свете, и для получения координат цвета в системе CIE Lab<sup>2</sup>, используемых для вычисления цветового отличия  $\Delta E_{ab}$ :

$$\Delta E_{ab} = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2},$$

где  $L^*$  — светлота;  $a^*$  — координаты красно-зеленого оттенка;  $b^*$  — координаты желто-синего оттенка.

Из спектральных коэффициентов пропускания различных участков многослойных пленок были рассчитаны координаты цвета в пространстве XYZ, где Y является яркостной составляющей. Затем вычитанием из одного значения  $Y_1$  второго значения  $Y_2$  для смежного участка получено значение контраста символов.

Изменение внутренних напряжений в образцах полимерных пленок проводилось пластификацией путем локальной обработки активными растворителями и их водными растворами (тетрагидрофуран,



**Рис. 2.** Спектральные энергетические яркости светодиодной ленты. (1) Спектр света источника излучения; (2) спектр света через два линейных поляризатора с взаимно параллельными осями поляризации; (3) спектр света через два линейных поляризатора с взаимно перпендикулярными осями поляризации

**Fig. 2.** Spectral radiances of the LED strip: (1) light spectrum of the radiation source, (2) light spectrum through two linear polarizers with mutually parallel polarization axes, and (3) light spectrum through two linear polarizers with mutually perpendicular polarization axes

ацетон, метилформамид (Россия)). Для термообработки использовали лабораторные аппараты для сварки полимерных пленок различной конструкции [16].

Визуально цветные эффекты фиксировали с помощью фотоаппарата Nikon D7000 (Nikon, Япония).

Из выбранных полимерных материалов собирались пакеты пленок в форме стопы Столетова с высечкой части слоев или добавлением плоских прозрачных элементов, как в монополимерном исполнении, так и используя комбинацию пленок из разных термопластов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения и количественной оценки эффекта плеохроизма образцы пленок разрезались на ленты различной длины шириной 30 мм вдоль (или поперек) направления намотки рулона и укладывались друг на друга в стопы Столетова. Для подготовки пакета из пленок использовали от 2 до 14 слоев, т.к. при наложении большего количества слоев пленки существенно снижается интенсивность проходящего света и точность измерений [12].

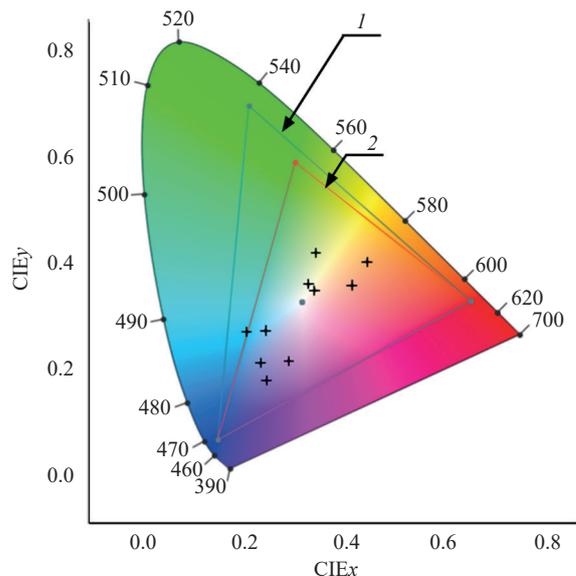
Максимальный радужный эффект обнаружен на пленках аморфных стеклообразных полимеров

<sup>2</sup> CIE Lab — это цветовое пространство, определенное Международной комиссией по освещению (CIE) в 1976 г. [CIE Lab is a color space defined by the International Commission on Illumination (CIE) in 1976.]

поливинилхлорида и полистирола. Пленки эластичных кристаллизующихся полимеров показали менее яркие и менее многоцветные палитры цветов. Меньшая яркость цветов в пакетах полиэтилена обусловлена, по-видимому, снижением уровня внутренних напряжений в материалах вследствие релаксации при хранении. Для каждого полимера и пакета пленок установлены оригинальный цвет при наблюдении под прямым углом, порядок смены цвета и изменения светлоты оттенков, периодичность возникновения и чередование гаммы цветов (табл. 1). Для пленок поливинилхлорида и полистирола — цвет и светлота повторяются через 2–3 слоя. В пакетах пленок полиэтилена низкой плотности и полипропилена изменения цвета происходят через каждый слой.

Для практического применения результатов спектрофотометрии многослойных пленок из всех исследованных полимеров на диаграмме цветности (рис. 3) установили точки с координатами цвета.

Воздействие активных растворителей, вызывающих пластификацию полимеров и снижение внутренних напряжений в пленках влияет на палитру цвета пакета пленок из аморфных стеклообразных полимеров — поливинилхлорида и полистирола. Причиной изменения цвета пакета пленок в поляризованном свете является изменение внутренних напряжений этих полимеров вследствие пластификации [17]. Даже кратковременное воздействие растворителя (несколько минут) на поверхность пленки привело к заметному локальному изменению цвета пакета пленок (рис. 4). В многослойных образцах на участках контакта пленки с жидкостью проявляются цвета смежных внутренних слоев, которые



**Рис. 3.** Положения цветов пакета пленки поливинилхлорида на диаграмме цветности CIExy: (1) цветовой охват системы Adobe RGB (1998); (2) цветовой охват системы sRGB

**Fig. 3.** Positions of colors of a polyvinyl chloride film stack on the CIExy chromaticity diagram: (1) Adobe RGB (1998) color gamut and (2) sRGB color gamut

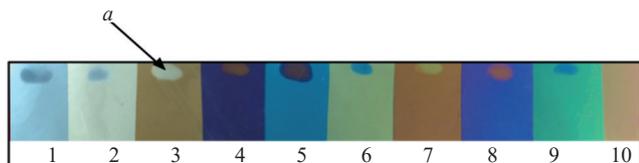
находятся под внешним слоем, сорбирующем некоторое количество растворителя. Такое явление можно назвать «псевдоисчезновением» внешнего слоя многослойной пленки. После испарения растворителя этот локальный оптический эффект сохраняется длительное время, что свидетельствует о необратимом снижении внутренних напряжений.

Воздействие растворителей на цвет пленки можно использовать в технологии специальных

**Таблица 1.** Цвета пленок при наблюдении под прямым углом

**Table 1.** Film colors when observed at a right angle

Полимер Polymer	Палитра цветов Color palette
Поливинилхлорид Polyvinyl chloride	
Полистирол Polystyrene	
Полиэтилен низкой плотности Low-density polyethylene	
Полипропилен Polypropylene	



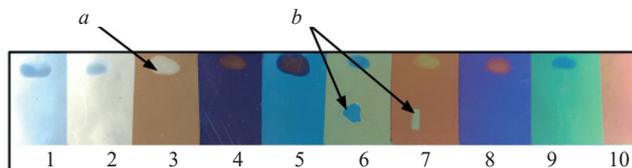
**Рис. 4.** Воздействие растворителя на пленку ПВХ в участках *a*. Цифрами 1–10 показано количество слоев по возрастанию

**Fig. 4.** Exposure of a PVC film to the solvent in areas *a*. The numbers 1–10 show the number of layers in ascending order

ликвочувствительных материалов для защищенной полиграфии. Прием смачивания поверхности отпечатков из специальных водо- и ликвочувствительных материалов тестовыми жидкостями или растворами для проверки подлинности банкнот и документов является одним из способов их оперативного визуального контроля [18].

Правомерно предположить, что при просвечивании пакета в верхнем внешнем слое пленки не происходит никаких изменений в направлении и фазах светового пучка, как при отсутствии пленки в этом месте. Это так называемое «псевдоисчезновение» внешнего слоя из пакета прозрачных пленок. Поскольку интерференционная картина возникает при прохождении поляризованного света через среду с внутренними напряжениями, можно предположить, что в пленке после контакта с растворителем внутренние напряжения отсутствуют, или их уровень существенно снижается и недостаточен для изменения характеристик проходящего света. Для подтверждения этого предположения о физической сущности эффекта «псевдоисчезновения» в многослойном пакете рядом с местом нанесения капли пластифицирующей жидкости специально

вырезались фрагменты пленок, расположенных внутри и на поверхности в разных слоях. Проходящий поляризованный свет пакета пленок с перфорацией слоев приводил к такому же эффекту, что и воздействие на пленку летучего растворителя — пластификатора.



**Рис. 5.** Кратковременное локальное воздействие на пленку растворителя *a* и высечка одного слоя пленки *b*

**Fig. 5.** Short-term local exposure of a film to solvent in areas *a* and cutting of one layer of film in areas *b*

Перфорация пленок имеет важное технологическое и эксплуатационное преимущество перед обработкой растворителем. Перфорировать можно не только и не столько внешние слои пленок многослойных материалов, а любые внутренние. При перфорировании внутренних слоев многослойный материал со скрытым от «невооруженного глаза» изображением или текстом будет обладать большей прочностью и устойчивостью к внешним воздействиям при его использовании, например, в качестве товарной упаковки.

Для практического использования данного эффекта надо установить, между какими слоями следует удалять часть пленки, чтобы получить максимальное цветовое отличие смежных участков. Для количественной оценки применяли формулу цветового отличия CIE76 [3]. Для каждой из пленок выявлены максимальные значения цветового отличия и количество слоев, при котором оно возникает (табл. 2).

**Таблица 2.** Цветовое отличие между смежными слоями

**Table 2.** Color difference between adjacent layers

Материал полимерной пленки Material of polymer film	Цветовое отличие <sub>max</sub> Color difference <sub>max</sub>	Слои Layers
Полистирол Polystyrene	150	Между 10 и 5 слоями Between layer 10 and layer 5
Поливинилхлорид Polyvinyl chloride	126	Между 10 и 8, 8 и 6 слоями Between 10 and 8, 8 and 6 layers
Полипропилен Polypropylene	125	Между 4 и 3 слоями Between layer 4 and layer 3
Полиэтилен низкой плотности Low-density polyethylene	117	Между 9 и 8 слоями Between layer 9 and layer 8

**Таблица 3.** Контрасты участков градиентного цвета пленки полиэтилена

**Table 3.** Contrasts of gradient color areas of a polyethylene film

Сравниваемые участки многослойного пакета Compared areas of multilayer stack	1–3	1–5	3–5	2–4	2–6	4–6	7–9
Контраст Contrast	44	48	12	29	23	9	11

Такие показатели цветового отличия многократно превышают пороговое значение, которое способен различить глаз человека  $\Delta E \approx 2-3$  [12]. Эти количественные оценки подтверждаются визуально, т.к. кривые светлоты или яркости этих цветов различны. Для решения задач скрытой маркировки многослойных пленок, предназначенных для упаковки и защиты от подделки дорогостоящей оригинальной продукции [12, 18], важнее всего сравнить цветовые показатели между оттенками одного цвета. Так, например, для пленок полиэтилена низкого давления с повторяющимися цветами составлена таблица контрастов участков многослойной пленки одного цвета спектра, но различных тонов (градиентный цвет) (табл. 3).

Цвета таких участков пленки выглядят одинаковыми, но их цветовое отличие ( $\Delta E$ ) многократно превышает разрешающую способность глаза человека. Это цветовое отличие установлено для всех исследованных в данной работе полимерных материалов.

**Таблица 4.** Максимальные значения контраста смежных участков

**Table 4.** Maximum contrast values of adjacent areas

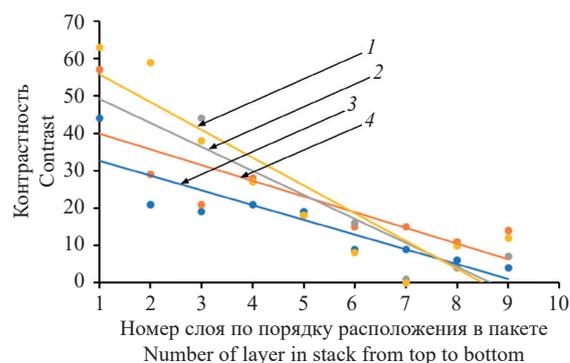
Материал полимерной пленки Material of polymer film	Контраст <sub>max</sub> Contrast <sub>max</sub>	Слой Layers
Полиэтилен низкой плотности Low-density polyethylene	44	Между 1 и 2 слоями Between layer 1 and layer 2
Полистирол Polystyrene	46	Между 10 и 3 слоями Between layer 10 and layer 3
Поливинилхлорид Polyvinyl chloride	57	Между 1 и 2 слоями Between layer 1 and layer 2
Полипропилен Polypropylene	63	Между 1 и 2 слоями Between layer 1 and layer 2

Наличие нескольких оттенков одного цвета, получаемого в материалах из одного полимера, но с различным числом слоев, расширяет художественные возможности для создания тонового изображения.

Еще одним важным показателем многослойных пленок, предназначенных для маркировки, является контраст смежных участков пленки с разным числом слоев или мест высечки. Контрастность изображения — отличная от цветового отличия величина, которая показывает разницу между двумя параметрами [19].

Для рассматриваемых пакетов пленок, собранных в стопе Столетова (рис. 3), был рассчитан контраст (табл. 4).

Можно заметить (рис. 6), что для большинства исследованных полимерных пленок максимальный контраст возникает в пакете между 1 и 2 слоями, что весьма важно для применения в производстве двуслойных материалов с высококонтрастными защитными элементами. Видно, что контраст смежных участков в многослойных пленках падает по мере увеличения числа слоев (рис. 6). При этом лидирует по показателям контраста пленка из полипропилена марки Biaxplen HGPL (*Biaxplen*, Россия), предназначенная для упаковки пищевых продуктов и диетических продуктов питания для детей.



**Рис. 6.** Контраст цвета смежных слоев пленок из термопластичных полимеров: (1) полипропилен; (2) полистирол; (3) поливинилхлорид; (4) полиэтилен

**Fig. 6.** Color contrast of adjacent layers in films of thermoplastic polymers: (1) polypropylene, (2) polystyrene, (3) polyvinyl chloride, and (4) polyethylene

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере крупнотоннажных термопластов показано, что путем сочетания технологических приемов сборки, перфорирования и пластификации пленок из прозрачных термопластичных полимеров можно решать задачи создания цветных материалов для применения в различных сферах деятельности человека: архитектуре и строительстве при создании витражей и многоцветных театральных декораций, в производстве многослойных светофильтров, розничной торговле для кодирования и защиты товарной упаковки от подделки. Многослойные полимерные материалы, изменяющие окраску в поляризованном свете в зависимости от расположения поляризаторов, направления проходящего потока и положения наблюдателя (эффект плеохроизма), собираются из пленок стеклообразных аморфных и аморфно-кристаллических полимеров с высоким уровнем внутренних напряжений. Изменение уровня внутренних напряжений в пленках без изменения их габаритных размеров может быть произведено с помощью обработки внешних слоев полимерных пленок жидкими летучими растворителями или пластификаторами. Снижение уровня внутренних напряжений во внешних слоях дублированных полимерных материалов из  $N$  пленок после воздействия пластификаторов, обуславливающее смену цвета пакета пленок в поляризованном свете на цвет материалов из  $N - 1$  слоев пленок, получило название эффекта «псевдоисчезновения» внешнего слоя и является основой нового технологического приема

в производстве декоративных полимерных материалов и художественных произведений.

«Псевдоисчезновение» внешнего и перфорация внутренних слоев обуславливают значительное цветовое отличие и контраст смежных участков пакета пленок, достигающих 150 и 60 единиц соответственно. Установленные значения контраста достаточны для скрытого штрихового кодирования прозрачной упаковки товаров, идентифицируемой в поляризованном свете.

## Благодарности

Работа выполнена в рамках гранта им. В.Е. Фортова (II очередь) Московского Политехнического университета.

## Acknowledgments

This work was financially supported by the Moscow Polytechnic University within the framework of the Vladimir Fortov grant.

## Вклад авторов

**А.А. Николаев** — планирование эксперимента, проведение исследований, сбор и представление материала, написание статьи.

**А.П. Кондратов** — анализ результатов эксперимента, редактирование текста статьи.

## Authors' contributions

**A.A. Nikolaev** — planning the experiment, carrying out the study, collection and provision of the material, writing the article.

**A.P. Kondratov** — writing the article, scientific editing.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.*

*The authors declare no conflicts of interest.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров А.Я., Ахметзянов М.Х. Поляризационно-оптические методы механики деформируемого тела. Москва: Наука; 1973. 576 с.
2. Марков А.В., Лобанов В.Н. Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(1): 65–75. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-1-65-75>
3. Николаев А.А., Ермакова И.Н., Кондратов А.П. Диапазон варьирования цвета многослойных защитных элементов упаковки из полимеров идентифицируемой в поляризованном свете. *Известия ТулГУ. Технические науки*. 2017;(12-2):78–88.
4. Иванова Н.Г., Иванчев С.С., Домарева Н.М. Влияние условий синтеза на состав и композиционную неоднородность поли-(стирол-блок-метилметакрилатов), получаемых радикальной полимеризацией, инициированной полифункциональными перекисными инициаторами. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 1976;18(12):2788–2792. URL: [http://polymsci.ru/static/Archive/1976/VMS\\_1976\\_T18\\_12/VMS\\_1976\\_T18\\_12\\_2788-2792.pdf](http://polymsci.ru/static/Archive/1976/VMS_1976_T18_12/VMS_1976_T18_12_2788-2792.pdf)
5. Lim Y.-S., Kim J.S., Choi J.H., Kim J.M., Shim T.S. Solvatochromic discrimination of alcoholic solvents by structural colors of polydopamine nanoparticle thin films. *Colloid Interface Sci. Commun.* 2022;48:100624. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2022.100624>
6. Hsiung B.-K., Siddique R.H., Stavenga D.G., Otto J.C., Allen M.C., Liu Y., Lu Y.-F., Deheyn D.D., Shawkey M.D., Blackledge T.A. Rainbow peacock spiders inspire miniature super-iridescent optics. *Nat. Commun.* 2017;8(1):2278. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02451-x>
7. Teyssier J., Saenko S.V., van der Marel D., Milinkovitch M.C. Photonic crystals cause active colour change in chameleons. *Nat. Commun.* 2015;6:6368. <https://doi.org/10.1038/ncomms7368>
8. Wen X., Lu X., Li J., Wei C., Qin H., Liu Y., Yang S. Multi-responsive, flexible, and structurally colored film based on a 1D diffraction grating structure. *iScience*. 2022;25(4):104157. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104157>
9. Kondratov A.P., Cherkasov E.P., Paley V., Volinsky A.A. Recording, storage, and reproduction of information on polyvinylchloride films using shape memory effects. *Polymer*. 2021;13(11):1802. <https://doi.org/10.3390/polym13111802>

10. Власов С.В., Кулезнёв В.Н., Марков А.В., Лапин Г.Ф., Марков Н.Г., Донцова Э.П., Блинов Ф.В., Зимин Ю.В. Двухосная ориентация полиамидных пленок. *Пласт. массы*. 1983;(2):41–43.
11. Власов С.В., Марков А.В., Щербакова Е.А., Чимед Э. Высокоориентированные пленки из полипропилена и полипропиленовых композиций. *Конструкции из композиционных материалов*. 2000;(3):21–25.
12. Kondratov A.P., Yakubov V., Volinsky A.A. Recording digital color information on transparent polyethylene films by thermal treatment. *Appl. Opt.* 2019;58(1):172–176. <https://doi.org/10.1364/AO.58.000172>
13. Shurkliff W.A. *Polarized Light. Production and Use*. Cambridge, Massachusetts: Harvard University Press; 1962. 207 p.
14. Kondratov A.P. New materials for light strain-optical panels. *Light & Engineering*. 2014;22(3):74–77.
15. Кондратов А.П., Назаров В.Г., Николаев А.А. *Способ записи и считывания информации на бесцветных прозрачных полимерных пленках*: пат. 2776598 РФ. Заявка № 2021130867; заявл. 22.10.2021; опубл. 22.07.2022. Бюл. № 21.
16. Kondratov A.P., Volinsky A.A., Zhang Yi., Nikulchev E.V. Polyvinylchloride film local isometric heat treatment for hidden 3D printing on polymer packaging. *J. Appl. Polym.* 2016;133(8):43046. <http://doi.org/10.1002/app.43046>
17. Шибяев В.П., Петрухин Б.С., Zubov V.A., Kargin V.A., Plate N.A. Влияние длины разветвлений на кристаллизацию и структурообразование полимеров различной микроструктуры. В сб.: *Электронная микроскопия твердых тел и биологических объектов*. М.: Наука; 1969. С. 150.
18. Маресин В.М. *Защищенная полиграфия: справочник*. М.: Флинта; 2019. 640 с.
19. Peli E. Contrast in complex images. *J. Opt. Soc. Am. A*. 1990;7(10):2032–2040. <https://doi.org/10.1364/JOSAA.7.002032>

## REFERENCES

1. Aleksandrov A.Ya., Akhmetzyanov M.Kh. *Polyarizatsionno-opticheskie metody mekhaniki deformiruemogo tela (Polarization-Optical Methods of Mechanics of Deformable Body)*. Moscow: Nauka; 1973. 576 p. (in Russ.).
2. Markov A.V., Lobanov V.A. Study of the stress state of polycarbonate monolithic sheets using optical-polarization methods. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(1):65–75 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-1-65-75>
3. Nikolaev A.A., Ermakova I.N., Kondratov A.P. Variation range of color multilayer protective packaging elements made of polymers identified in polarized light. *Izvestiya TulGU. Tekhnicheskie nauki = Proceedings of the TSU. Technical Sciences*. 2017;(12–2):78–88 (in Russ.).
4. Ivanova N.G., Ivanchev S.S., Domareva N.M. Effect of conditions of synthesis on the composition and composition heterogeneity of poly-(styrene-block-methyl methacrylates), obtained by radical polymerization initiated by polyfunctional peroxides. *Polymer Sci. U.S.S.R.* 1976;18(12):3190–3196. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(76\)90434-2](https://doi.org/10.1016/0032-3950(76)90434-2) [Original Russian Text: Ivanova N.G., Ivanchev S.S., Domareva N.M. Effect of conditions of synthesis on the composition and composition heterogeneity of poly-(styrene-block-methyl methacrylates), obtained by radical polymerization initiated by polyfunctional peroxides. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Seriya A*. 1976;18(12):2788–2792 (in Russ.). URL: [http://polymsci.ru/static/Archive/1976/VMS\\_1976\\_T18\\_12/VMS\\_1976\\_T18\\_12\\_2788-2792.pdf](http://polymsci.ru/static/Archive/1976/VMS_1976_T18_12/VMS_1976_T18_12_2788-2792.pdf)]
5. Lim Y.-S., Kim J.S., Choi J.H., Kim J.M., Shim T.S. Solvatochromic discrimination of alcoholic solvents by structural colors of polydopamine nanoparticle thin films. *Colloid Interface Sci. Commun.* 2022;48:100624. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2022.100624>
6. Hsiung B.-K., Siddique R.H., Stavenga D.G., Otto J.C., Allen M.C., Liu Y., Lu Y.-F., Deheyn D.D., Shawkey M.D., Blackledge T.A. Rainbow peacock spiders inspire miniature super-iridescent optics. *Nat. Commun.* 2017;8(1):2278. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02451-x>
7. Teyssier J., Saenko S.V., van der Marel D., Milinkovitch M.C. Photonic crystals cause active colour change in chameleons. *Nat. Commun.* 2015;6:6368. <https://doi.org/10.1038/ncomms7368>
8. Wen X., Lu X., Li J., Wei C., Qin H., Liu Y., Yang S. Multi-responsive, flexible, and structurally colored film based on a 1D diffraction grating structure. *iScience*. 2022;25(4):104157. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104157>
9. Kondratov A.P., Cherkasov E.P., Paley V., Volinsky A.A. Recording, storage, and reproduction of information on polyvinylchloride films using shape memory effects. *Polymer*. 2021;13(11):1802. <https://doi.org/10.3390/polym13111802>
10. Vlasov S.V., Kuleznev V.N., Markov A.V., Lapin G.F., Markov N.G., Dontsova E.P., Blinov F.V., Zimin Yu.V. Biaxial orientation of polyamide films. *Plasticheskie Massy*. 1983;(2):41–43 (in Russ.).
11. Vlasov S.V., Markov A.V., Shcherbakova E.A., Chimed E. Highly oriented films from polypropylene and polypropylene compositions. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov = Composite Materials Constructions*. 2000;(3):21–25 (in Russ.).
12. Kondratov A.P., Yakubov V., Volinsky A.A. Recording digital color information on transparent polyethylene films by thermal treatment. *Appl. Opt.* 2019;58(1):172–176. <https://doi.org/10.1364/AO.58.000172>
13. Shurkliff W.A. *Polarized Light. Production and Use*. Cambridge, Massachusetts: Harvard University Press; 1962. 207 p.
14. Kondratov A.P. New materials for light strain-optical panels. *Light & Engineering*. 2014;22(3):74–77.
15. Kondratov A.P., Nazarov V.G., Nikolaev A.A. *Method for Recording and Reading Information on Colorless Transparent Polymer Films*: RF Pat. 2776598. Publ. 07.22.2022. (in Russ.).
16. Kondratov A.P., Volinsky A.A., Zhang Yi., Nikulchev E.V. Polyvinylchloride film local isometric heat treatment for hidden 3D printing on polymer packaging. *J. Appl. Polym.* 2016;133(8):43046. <http://doi.org/10.1002/app.43046>
17. Shibaev V.P., Petrukhin B.S., Zubov V.A., Kargin V.A., Plate N.A. Effect of branching length on crystallization and structure formation of polymers with different microstructures. In: *Elektronnaya mikroskopiya tverdykh tel i biologicheskikh ob'ektov*. Moscow: Nauka; 1969. P. 150. (in Russ.).
18. Maresin V.M. *Zashchishchennaya poligrafiya: spravochnik (Security Printing: Reference Book)*. Moscow: Flinta; 2019. 640 p. (in Russ.).
19. Peli E. Contrast in complex images. *J. Opt. Soc. Am. A*. 1990;7(10):2032–2040. <https://doi.org/10.1364/JOSAA.7.002032>

## Об авторах

**Николаев Александр Африканович**, преподаватель кафедры «Инновационные материалы принтмедиаиндустрии», Полиграфический институт, ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет» (127008, Россия, Москва, ул. Большая Семеновская, д. 38). E-mail: nikolaevaleksandr1992@gmail.com. Scopus Author ID 57224628186, ResearcherID АНВ-3757-2022, SPIN-код РИНЦ 8146-7143, <https://orcid.org/0000-0003-3232-6753>

**Кондратов Александр Петрович**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Инновационные материалы принтмедиаиндустрии», Полиграфический институт, ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет» (127008, Россия, Москва, ул. Большая Семеновская, д. 38). E-mail: apkrezerv@mail.ru. Scopus Author ID 6603924314, SPIN-код РИНЦ 8689-3888, <https://orcid.org/0000-0001-6118-0808>

## About the authors

**Alexander A. Nikolaev**, Lecturer, Department of Innovative Materials of the Print Media Industry, Moscow Polytechnic University (38, Bolshaya Semenovskaya ul., Moscow, 127008, Russia). E-mail: nikolaevaleksandr1992@gmail.com. Scopus Author ID 57224628186, ResearcherID АНВ-3757-2022, RSCI SPIN-code 8146-7143, <https://orcid.org/0000-0003-3232-6753>

**Alexander P. Kondratov**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Innovative Materials of the Print Media Industry, Moscow Polytechnic University (38, Bolshaya Semenovskaya ul., Moscow, 127008, Russia). E-mail: apkrezerv@mail.ru. Scopus Author ID 6603924314, RSCI SPIN-code 8689-3888, <https://orcid.org/0000-0001-6118-0808>

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

УДК 678.7

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-360-371>

EDN FGQTQY



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## ***N*-[(1*RS*)-Камфан-2-илиден]-4-этоксанилин и продукт его восстановления как стабилизаторы бутадиен-нитрильных резин**

Д.А. Нилидин<sup>1</sup>, М.А. Ваниев<sup>1</sup>✉, А.А. Вернигора<sup>1</sup>, А.В. Давиденко<sup>1</sup>, Н.А. Салыкин<sup>1</sup>,  
Данг Минь Тхуй<sup>2</sup>, С.Г. Губин<sup>2</sup>, И.А. Новаков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, 400005 Россия

<sup>2</sup> Институт тропического материаловедения, Совместный Российско-Вьетнамский Тропический научно-исследовательский и технологический центр, Ханой, Вьетнам

✉ Автор для переписки, e-mail: [vaniev@vstu.ru](mailto:vaniev@vstu.ru)

### Аннотация

**Цели.** Исследовать эффективность защитного действия невосстановленной и восстановленной форм продукта конденсации D,L-камфоры и *n*-этоксанилина в рецептурах резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков в сравнении с традиционным стабилизатором *N*-изопропил-*N'*-фенил-*n*-фенилендиамином, состаренных в лабораторных и натуральных климатических условиях тропиков.

**Методы.** Оценку термостабилизирующего влияния продукта конденсации D,L-камфоры и *n*-этоксанилина проводили методом инфракрасной спектроскопии по динамике изменения полос поглощения карбонильных и гидроксильных групп. Особенности вулканизации резин изучали методом безроторной реометрии. Изменение физико-механических свойств резин и степени поперечного сшивания оценивали после термоокислительного старения в лабораторных условиях, а также по результатам длительной экспозиции образцов в недеформированном и деформированном состояниях в тропическом климате с учетом метеоданных климатической испытательной станции Кон Зо.

**Результаты.** Впервые установлено, что продукты конденсации D,L-камфоры и *n*-этоксанилина проявляют стабилизирующее действие в рецептурах резин на основе полярного бутадиен-нитрильного каучука.

**Выводы.** По результатам лабораторных и натуральных испытаний выявлено, что в качестве противостарителя наиболее предпочтительно использование *N*-[(1*RS*,2*RS*)-камфан-2-ил]-4-этоксанилина (восстановленная форма), что связано с наличием подвижного атома водорода при атоме азота. Защитный эффект проявляется в лучшем сохранении упруго-прочностных свойств резин при меньшем изменении твердости.

### Ключевые слова

продукт конденсации D,L-камфоры и *n*-этоксанилина, бутадиен-нитрильный каучук, противостаритель, экспозиция в тропическом климате

**Поступила:** 27.11.2023

**Доработана:** 01.02.2024

**Принята в печать:** 25.06.2024

### Для цитирования

Нилидин Д.А., Ваниев М.А., Вернигора А.А., Давиденко А.В., Салыкин Н.А., Тхуй Данг Минь, Губин С.Г., Новаков И.А. *N*-[(1*RS*)-Камфан-2-илиден]-4-этоксанилин и продукт его восстановления как стабилизаторы бутадиен-нитрильных резин. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(4):360–371. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-360-371>

RESEARCH ARTICLE

# *N*-[(1*RS*)-Camphan-2-ylidene]-4-ethoxyaniline and its reduction product as stabilizers of nitrile butadiene rubbers

Dmitry A. Nilidin<sup>1</sup>, Marat A. Vaniev<sup>1,✉</sup>, Andrey A. Vernigora<sup>1</sup>, Andrey V. Davidenko<sup>1</sup>, Nikita A. Salykin<sup>1</sup>, Thuy Dang Minh<sup>2</sup>, Sergey G. Gubin<sup>2</sup>, Ivan A. Novakov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia

<sup>2</sup> Institute of Tropical Materials Science, Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center, Hanoi, Vietnam

✉ Corresponding author, e-mail: vaniev@vstu.ru

## Abstract

**Objectives.** To investigate the protective efficacy of unreduced and reduced forms of the condensation product of D,L-camphor and *p*-ethoxyaniline in nitrile butadiene rubber formulations when compared with the conventional stabilizer *N*-isopropyl-*N'*-phenyl-*p*-phenylenediamine aged under laboratory and *in situ* climatic conditions in the tropics.

**Methods.** The thermostabilizing effect of the condensation product of D,L-camphor and *p*-ethoxyaniline was evaluated by means of infrared spectroscopy using the dynamics of changes in the absorption bands of carbonyl and hydroxyl groups. The features of rubber vulcanization were studied by means of rotorless rheometry. Changes in the physical and mechanical properties of rubbers and degree of cross-linking were evaluated after thermo-oxidative aging in laboratory conditions. They also took into account the results of long-term exposure of samples in undeformed and deformed state in a tropical climate, taking into account meteorological data of the Can Gio climatic testing station.

**Results.** It was found for the first time that condensation products of D,L-camphor and *p*-ethoxyaniline exhibit a stabilizing effect in formulations of rubbers based on polar nitrile butadiene rubber.

**Conclusions.** According to the results of laboratory and *in situ* tests, the study established that the use of *N*-[(1*RS*,2*RS*)-camphan-2-yl]-4-ethoxyaniline (reduced form) as an antifatigue agent is preferable. This is due to the presence of a mobile hydrogen atom at the nitrogen atom. The protective effect is manifested in terms of the better preservation of elastic-strength properties of rubbers with less change in hardness.

## Keywords

condensation product of D,L-camphor and *p*-ethoxyaniline, nitrile butadiene rubber, antifatigue agent, exposure in tropical climate

Submitted: 27.11.2023

Revised: 01.02.2024

Accepted: 25.06.2024

## For citation

Nilidin D.A., Vaniev M.A., Vernigora, A.A. Davidenko A.V., Salykin N.A., Thuy Dang Minh, Gubin S.G., Novakov I.A. *N*-[(1*RS*)-Camphan-2-ylidene]-4-ethoxyaniline and its reduction product as stabilizers of nitrile butadiene rubbers. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(4):360–371. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-360-371>

## ВВЕДЕНИЕ

Резины на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНК) являются наиболее распространенными при изготовлении маслобензостойких резинотехнических изделий. Однако из-за наличия в макромолекулах звеньев акрилонитрила резины на основе БНК склонны к структурированию в условиях воздействия высоких температур. Сравнительно высокая неопределенность макромолекул обуславливает недостаточную стойкость материалов к различным видам старения [1]. В совокупности это приводит к нарастанию твердости, потере

эластичности и ухудшению свойств резин в целом [2].

Для решения данной проблемы используют стабилизаторы различной природы. В качестве термостабилизаторов наиболее широко применяют пространственно затрудненные амины, например, *N*-фенил-*N'*-изопропил-*n*-фенилендиамин (Диафен ФП, IPPD); олигомер 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина (Ацетонанил Р); *N*-фенил-2-нафтаденамин (Нафтам-2); *N,N'*-дифенил-*n*-фенилендиамин (Диафен ФФ) и др. [3]. Вместе с тем, перечисленные амины не полностью соответствуют современным требованиям по санитарно-гигиеническим

нормам. Также отметим, что защитный эффект от их использования недостаточен, особенно в условиях комплексного воздействия на резину климатических факторов.

Вышесказанное раскрывает необходимость поиска новых эффективных и малотоксичных стабилизаторов. В этом плане значительный интерес представляют продукты конденсации камфоры и анилина и продукты их восстановления. Первая информация о применении веществ, полученных взаимодействием камфоры с ароматическими аминами в рецептурах резин на основе натурального каучука, приведена в патенте США №2211629 [4]. В работах [5–8] описан синтез новых соединений этого типа. Кроме того, имеются данные о возможности применения анилов камфоры и продуктов их восстановления в качестве противомикробных [9] и противовирусных медицинских препаратов [10].

Ранее нами в работе [11] было исследовано влияние *N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]-2-метиланилина, *N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]-2-этиланилина и *N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]анилина на свойства резин на основе БНК, включая оценку их эффективности как термостабилизаторов. При этом выраженный стабилизирующий защитный эффект выявлен не был, что связано с отсутствием в невосстановленной форме анилов камфоры атома водорода при атоме азота [12]. Учитывая данное обстоятельство, была синтезирована восстановленная форма *N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]-4-этоксанилина.

Цель настоящей работы заключалась в оценке защитного действия невосстановленной

и восстановленной форм продукта конденсации *D,L*-камфоры и *n*-этоксанилина в рецептурах резин на основе БНК в сравнении с традиционным стабилизатором *N*-изопропил-*N'*-фенил-*n*-фенилендиамином, состаренных в лабораторных и натуральных климатических условиях тропиков.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследований являлись вулканизаты БНК марки БНКС-40 АМН с массовой долей связанного нитрила акриловой кислоты 36–40% (ТУ 38.30313-2006). Для вулканизации использовалась эффективная вулканизирующая система, включающая доноры серы — тиурам Д и дитиоморфолин (Китай). Структурные формулы использованных анила *D,L*-камфоры и продукта его восстановления, синтезированные авторами настоящей статьи, представлены в табл. 1. Остальные ингредиенты резиновых смесей приведены в табл. 2.

В качестве противостарителей резиновых смесей в работе были использованы следующие соединения: *N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]-4-этоксанилин (**I**), *N*-[(1*RS*,2*RS*)-камфан-2-ил]-4-этоксанилин (**II**), полученные по известным методикам [6, 7], а также Диафен ФП (Россия) как вещество сравнения. Содержание основных веществ составляло ≥98.5%. Синтез функциональных производных *D,L*-камфоры производился по схеме 1.

Для изготовления смесей использовали вальцы лабораторные ЛБ 320/160/160 (ПОЛИМЕРМАШ, Россия). Резина, не содержащая стабилизирующего агента, далее по тексту обозначается как базовая.

**Таблица 1.** Структурные формулы и шифры веществ, использованных в рецептурах резин

**Table 1.** Structural formulas and codes of substances used in rubber formulations

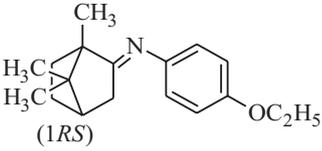
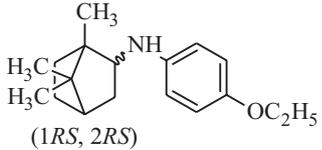
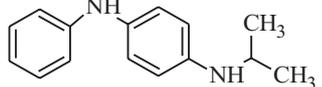
Структурная формула Structural formula	Название вещества Name of substance	Шифр вещества Code of substance
	<i>N</i> -[(1 <i>RS</i> )-Камфан-2-илиден]-4-этоксанилин <i>N</i> -[(1 <i>RS</i> )-Camphan-2-ylidene]-4-ethoxyaniline	Продукт <b>I</b> Product <b>I</b>
	<i>N</i> -[(1 <i>RS</i> ,2 <i>RS</i> )-Камфан-2-ил]-4-этоксанилин <i>N</i> -[(1 <i>RS</i> )-Camphan-2-yl]-4-ethoxyaniline	Продукт <b>II</b> Product <b>II</b>
	<i>N</i> -Изопропил- <i>N'</i> -фенил- <i>p</i> -фенилендиамин (Диафен ФП) <i>N</i> -Isopropyl- <i>N'</i> -phenyl- <i>p</i> -phenylene diamine (IPPD)	IPPD (образец сравнения) IPPD (comparison sample)

Таблица 2. Рецептуры резин

Table 2. Rubber formulations

Компонент Component	Шифр рецептур Formulation code			
	0*	I	II	IPPD
	Содержание ингредиентов, мас. ч. Ingredient content, parts by wt			
Бутадиен-нитрильный каучук БНКС-40 АМН Nitrile butadiene rubber BNKS-40 AMN	100	100	100	100
Технический углерод П-234 Carbon black P-234	40	40	40	40
Технический углерод П-803 Carbon black P-803	20	20	20	20
Тетрамелтилтиурамдисульфид Tetramethylthiuram disulfide	2.5	2.5	2.5	2.5
Дитиодиморфолин Dithiodimorpholine	1.5	1.5	1.5	1.5
Сульфенамид Ц ( <i>N</i> -циклогексил-2-бензотиазол-сульфенамид, CBS) Sulfenamide C ( <i>N</i> -cyclohexyl-2-benzothiazole-sulfenamide, CBS)	1.5	1.5	1.5	1.5
Продукт I Product I	–	2	–	–
Продукт II Product II	–	–	2	–
IPPD	–	–	–	2
ZnO	5	5	5	5
Стеариновая кислота / Stearic acid	1.5	1.5	1.5	1.5

\*0 — резиновая смесь без противостарителя.

\*0 — rubber compound without anti-fatigue agent.

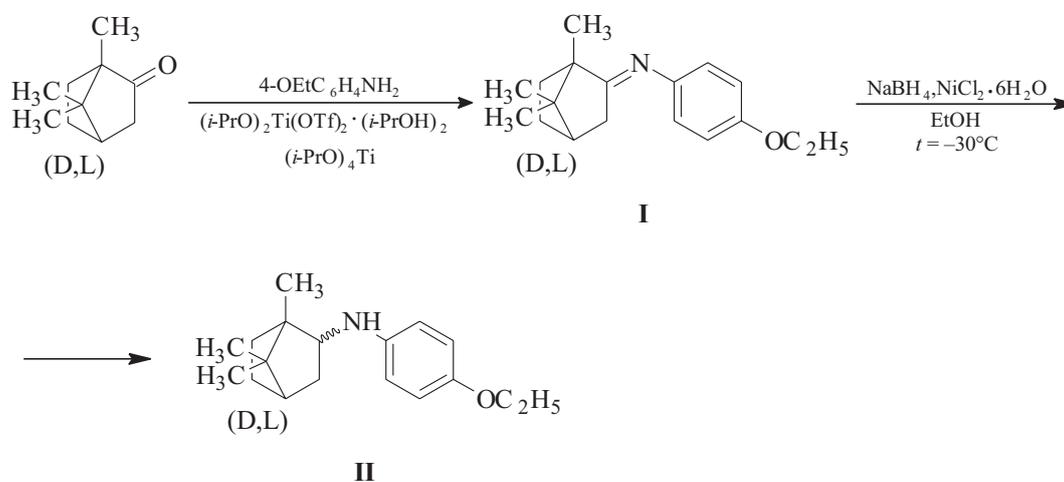


Схема 1. Синтез функциональных производных D,L-камфоры

Scheme 1. Synthesis of functionalized D,L-camphor derivatives

Вулканизационные характеристики изучали с помощью безроторного реометра MDR 3000 Professional (*MonTech*, Германия) в соответствии с ГОСТ 34751-2021<sup>1</sup>.

Натурные испытания образцов резин на территории испытательной станции Кон Зо (г. Хошимин, Вьетнам) проводились согласно ГОСТ 9.066<sup>2</sup> на деформированных с помощью струбцин образцах в виде полосок, а также стандартных пластин в недеформированном состоянии.

Физико-механические свойства образцов определяли в соответствии с ГОСТ 270-75<sup>3</sup> на испытательной машине 5.0 kN *Zwicki* (*Zwick/Roell*, Германия). Твердость резин измеряли по ГОСТ 263-75<sup>4</sup>. Оценку стойкости резин к термическому старению в воздушной среде проводили в соответствии с ГОСТ 9.024-74<sup>5</sup>. Определение плотности поперечного сшивания проводили по методу равновесного набухания [13].

Исследование спектральных характеристик в инфракрасном (ИК) диапазоне проводили с помощью ИК Фурье-спектрометра ФТ-801 *Simex* (*Simex*, Россия) с использованием универсальной приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НВП), укомплектованной элементом из алмаза. Полученные спектры обработали в программном обеспечении *ZaIR 3.5*<sup>6</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно были изучены особенности термоокислительного старения пленок БНК методом

ИК-спектроскопии в диапазоне 800–4000 см<sup>-1</sup>. Каучук очищали от противостарителя путем пересаживания из 3% толуольного раствора метиловым спиртом с дальнейшей сушкой до полного удаления растворителя. Продукты **I**, **II** и IPPD добавляли в 10% раствор каучука в толуоле в количестве 0.25 мас. % в расчете на каучук. После удаления растворителя и сушки до постоянной массы образцы пленок толщиной около 100 мкм подвергали старению в термошкафу при температуре 100°C. По истечении определенного времени снимали ИК-спектр на приставке НВП с алмазным кристаллом. Процесс контролировали по изменению полос поглощения 1720 и 3615 см<sup>-1</sup>, соответствующих карбонильной (–C=O) и гидроксильной (–OH) группам. Результаты представлены на рис. 1 и 2.

Зависимости, представленные на рис. 1 и 2 и демонстрирующие динамику накопления карбонильных и гидроксильных групп, свидетельствует о том, что в присутствии продукта **II** и IPPD окислительный процесс развивается медленнее. Таким образом, предварительно была выявлена их эффективность в качестве противостарителей.

На рис. 3 и в табл. 3 представлены результаты реометрических исследований, характеризующие особенности вулканизации резин в зависимости от типа использованного вещества.

Как видно из результатов оценки вулканизационных характеристик резин, введение IPPD практически не влияет на время подвулканизации ( $\tau_g$ ). В свою очередь, введение

<sup>1</sup> ГОСТ 34751-2021. Межгосударственный стандарт. Смеси резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров. М.: Российский институт стандартизации; 2021. <https://docs.cntd.ru/document/1200181424?ysclid=lteg4izk40725865149>. Дата обращения 06.11.2023. [GOST 34751-2021. Interstate Standard. Rubber mixtures. Determination of vulcanization characteristics using rotorless rheometers. Moscow: Russian Institute of Standardization; 2021. <https://docs.cntd.ru/document/1200181424?ysclid=lteg4izk40725865149>. Accessed November 06, 2023.]

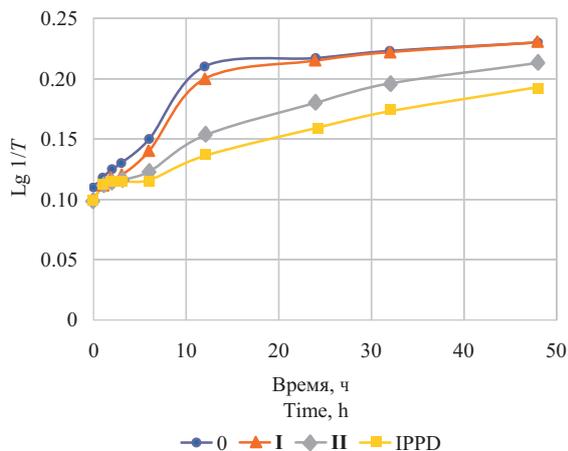
<sup>2</sup> ГОСТ 9.066. Государственный стандарт Союза ССР. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Метод испытаний на стойкость к старению при воздействии естественных климатических факторов. М.: Издательство стандартов; 1994. <https://docs.cntd.ru/document/1200015036?ysclid=lteg68jel7692111363>. Дата обращения 06.11.2023. [GOST 9.066. State Standard of the USSR. Unified system of corrosion and ageing protection. Vulcanized rubbers. Method of ageing resistance testing under weather conditions. Moscow: Izdatel'stvo standartov; 1994. <https://docs.cntd.ru/document/1200015036?ysclid=lteg68jel7692111363>. Accessed November 06, 2023.]

<sup>3</sup> ГОСТ 270-75. Межгосударственный стандарт. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. М.: ИПК Издательство стандартов; 2008. <https://docs.cntd.ru/document/1200018619?ysclid=lteg818rc7736832141>. Дата обращения 12.10.2023. [GOST 270-75. Interstate Standard. Rubber. Method for determining elastic-strength properties under tension. Moscow: IPK Izdatel'stvo standartov; 2008. <https://docs.cntd.ru/document/1200018619?ysclid=lteg818rc7736832141>. Accessed October 12, 2023.]

<sup>4</sup> ГОСТ 263-75. Государственный стандарт Союза ССР. Резина. Метод определения твердости по Шору А. М.: Издательство стандартов; 1989. <https://docs.cntd.ru/document/1200018610?ysclid=lteg99zuym336475224>. Дата обращения 12.10.2023. [GOST 263-75. State Standard of the USSR. Rubber. Method for determination of Shore A hardness. Moscow: Izdatel'stvo standartov; 1989. <https://docs.cntd.ru/document/1200018610?ysclid=lteg99zuym336475224>. Accessed October 12, 2023.]

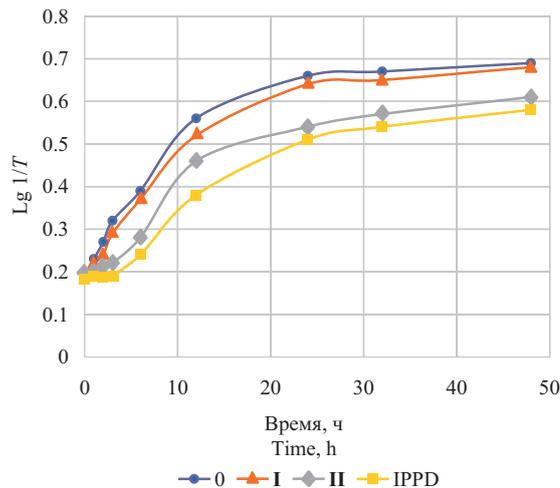
<sup>5</sup> ГОСТ 9.024-74. Государственный стандарт Союза ССР. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению. М.: Издательство стандартов; 1994. <https://docs.cntd.ru/document/1200015022?ysclid=ltegb6r6kl786947653>. Дата обращения 07.09.2023. [GOST 9.024-74. State Standard of the USSR. Unified system of corrosion and ageing protection. Rubbers. Methods of heat ageing stability determination. Moscow: IPK Izdatel'stvo standartov; 1994. <https://docs.cntd.ru/document/1200015022?ysclid=ltegb6r6kl786947653>. Accessed September 07, 2023.]

<sup>6</sup> [https://old.simex-fir.ru/product\\_5.html](https://old.simex-fir.ru/product_5.html). Дата обращения 14.08.2023. / Accessed September 07, 2023.



**Рис. 1.** Динамика изменения интенсивности полосы поглощения 1720 см<sup>-1</sup>(C=O)

**Fig. 1.** Dynamics of change of intensity of absorption band 1720 cm<sup>-1</sup>(C=O)



**Рис. 2.** Динамика изменения интенсивности полосы поглощения 3615 см<sup>-1</sup>(OH)

**Fig. 2.** Dynamics of change of intensity of absorption band 3615 cm<sup>-1</sup>(OH)

**Таблица 3.** Данные реометрических исследований резиновых смесей (*T* = 150°C)

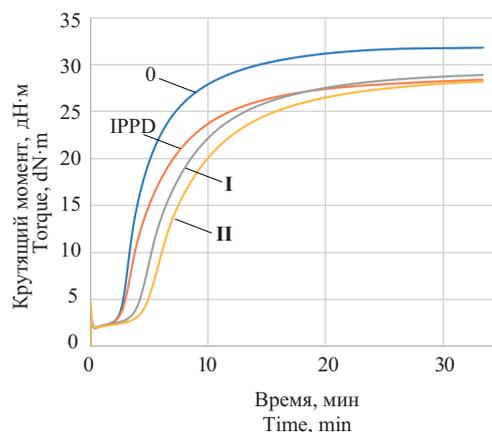
**Table 3.** Rheometric data of rubber compounds (*T* = 150°C)

Шифр Code	$\tau_s$ , мин $\tau_s$ , min	$\tau_{90}$ , мин $\tau_{90}$ , min	Минимальный крутящий момент, дН·м Minimum torque, dN·m	Максимальный крутящий момент, дН·м Maximum torque, dN·m
0	2.2	11.4	1.9	31.8
IPPD	2.3	14.5	2.0	28.9
I	3.3	17.4	2.0	28.9
II	3.7	18.0	2.0	28.1

*Примечание:*  $\tau_s$  — время подвулканизации;  $\tau_{90}$  — время достижения 90% от полной вулканизации.

*Note:*  $\tau_s$  is the sub-vulcanization time;  $\tau_{90}$  is the time required to reach 90% vulcanization.

*N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]-4-этоксанилина и *N*-[(1*RS*,2*RS*)-камфан-2-ил]-4-этоксанилина приводит к увеличению времени подвулканизации с 2.2 мин до 3.2 и 3.7 мин соответственно. По углу наклона реометрических кривых можно сделать вывод, что скорость процесса в присутствии IPPD и продуктов I и II незначительно снижается по причине ингибирования радикальных реакций, протекающих при вулканизации. Также можно заметить, что значения максимального крутящего момента в присутствии данных веществ ниже примерно на 3 единицы



**Рис. 3.** Реометрические кривые вулканизации (*T* = 150°C) резин на основе БНКС-40 АМН

**Fig. 3.** Rheometric curves of vulcanization (*T* = 150°C) of BNKS-40AMN based rubbers

крутящего момента при сравнении с базовой рецептурой, что свидетельствует о несколько меньшей степени сшивания этих резин. На основании этих исследований с учетом показателя  $\tau_{90}$  (время достижения 90% от полной вулканизации) изготовлены образцы резин для дальнейших лабораторных и климатических испытаний в условиях тропиков.

В табл. 4 представлены результаты оценки физико-механических свойств резин, а также уровня изменения показателей после лабораторного старения при 125°C в течение 72 ч.

**Таблица 4.** Сравнительные данные по исходным свойствам резин и состаренных в лабораторных и натуральных климатических условиях тропиков

**Table 4.** Comparative data on the initial properties of rubbers and aged rubbers under laboratory and *in situ* climatic conditions in the tropics

Шифр резины Rubber code	0	I	II	IPPD
Условная прочность при растяжении, МПа Conditional tensile strength, MPa	26.3	25.4	26.2	26.1
Относительное удлинение при разрыве, % Relative elongation at break, %	373	352	364	369
Твердость, ед. по Шору А Hardness, Shore A units	74	74	74	74
Степень поперечного сшивания $\nu \times 10^{-4}$ , моль/см <sup>3</sup> Degree of cross-linking $\nu \times 10^{-4}$ , mol/cm <sup>3</sup>	8.2	8.1	7.8	8.1
Изменение свойств резин после старения при 125°C, 72 ч Change of properties of rubbers after aging at 125°C, 72 h				
Изменение условной прочности при растяжении, % Change in conditional tensile strength, %	-37	-15	-5	-3
Изменение относительного удлинения при разрыве, % Change in relative elongation at break, %	-51	-43	-31	-28
Изменение твердости, ед. по Шору А Change in hardness, Shore A units	+8	+4	+4	+4
Степень поперечного сшивания $\nu \times 10^{-4}$ , моль/см <sup>3</sup> Degree of cross-linking $\nu \times 10^{-4}$ , mol/cm <sup>3</sup>	10.3	9.6	9.3	9.2
Изменение свойств после 8 месяцев экспозиции в условиях тропического климата Changes in properties after 8 months of exposure in tropical climates				
Изменение условной прочности при растяжении, % Change in conditional tensile strength, %	-29	-18	-6	-11
Изменение относительного удлинения при разрыве, % Change in relative elongation at break, %	-29	-26	-11	-19
Изменение твердости, ед. по Шору А Change in hardness, Shore A units	+6	+4	+3	+3
Степень поперечного сшивания $\nu \times 10^{-4}$ , моль/см <sup>3</sup> Degree of cross-linking $\nu \times 10^{-4}$ , mol/cm <sup>3</sup>	9.5	9.4	9.1	9.0

В табл. 5 приведены метеоданные за 8 месяцев натурной экспозиции на территории испытательной климатической станции Кон Зо.

Как видно из данных табл. 4, наличие при азоте подвижного атома водорода существенным образом сказывается на активности вещества в качестве противостарителя. В частности, если сравнивать эффективность невосстановленной и восстановленной форм *N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]-4-этоксианилина (продукты I и II), то лучший защитный эффект наблюдается для образцов, содержащих восстановленную форму. Это проявляется в лучшем сохранении

упруго-прочностных свойств, меньшем изменении твердости и показателя степени поперечного сшивания как после лабораторных, так и после натуральных испытаний образцов, подвергшихся комплексному влиянию атмосферных факторов тропиков (табл. 5). Более значимо изменяются свойства базовой резины, не содержащей противостарителя, что было ожидаемо. Сравнение показывает, что защитный эффект в результате введения продукта II соизмерим с традиционным стабилизатором IPPD. Это, в свою очередь, согласуется с известной теорией о механизме действия противостарителей аминного типа [14].

**Таблица 5.** Метеоданные на территории испытательной климатической станции Кон Зо за 2022 г.\*

**Table 5.** Meteorological data at the Can Gio climatic testing station for 2022\*

Месяц Month	Температура воздуха, °C Air temperature, °C			Относительная влажность воздуха, % Air humidity, %			Количество осадков, мм Precipitation, mm	Суммарная солнечная радиация, MJ/m <sup>2</sup> Total solar radiation, MJ/m <sup>2</sup>
	Среднемесячная Monthly average	Минимальная абсолютная Minimum absolute	Максимальная абсолютная Maximum absolute	Среднемесячная Average monthly	Минимальная абсолютная Minimum absolute	Максимальная абсолютная Maximum absolute		
Март March	30.3	26.1	35.7	69.6	37.3	85.7	–	680
Апрель April	31.6	25.7	36.7	72.7	43.6	96.0	173.7	624
Май May	32.0	27.0	37.8	72.1	48.0	85.8	87.4	362
Июнь June	30.1	24.0	38.7	76.3	49.0	94.5	136.2	513
Июль July	29.6	22.0	38.7	76.0	50.0	92.0	210.1	438
Август August	30.3	24.0	37.6	77.1	43.0	94.1	96.8	306
Сентябрь September	30.1	24.0	36.7	76.6	53.0	91.0	287.0	391
Октябрь October	29.3	24.0	36.9	79.9	57.6	90.0	246.5	392
Суммарная* Cumulative*	–	–	–	–	–	–	633.3	3706

\*данные за 8 месяцев экспозиции / 8 months of exposure data.

В табл. 6 приведены результаты тропических испытаний образцов резин в деформированном состоянии.

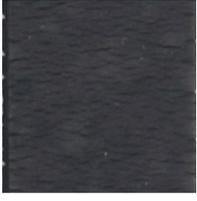
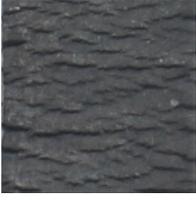
Как и прогнозировалось, в испытуемых условиях первые трещины на образцах, не содержащих противостарителя, фиксируются за меньший промежуток времени. При растяжении таких образцов в струбцинах на 10 и 20% первые трещины образуются уже через двое и одни сутки соответственно. Резины, запрошенные продуктами I и II, а также IPPD, характеризуются образованием первых трещин по истечении от 2 до 8 суток в зависимости от степени

деформации. При сравнительно малом растяжении (10%) наблюдается соизмеримый защитный эффект в случаях применения продукта II и IPPD.

Состояние образцов, подвергшихся 8-месячной экспозиции в тропическом климате в условиях растяжения на 10 и 20% иллюстрируют фотографии, представленные в табл. 6. Базовые резины (без противостарителя) отличаются наличием более крупных и глубоких трещин независимо от степени деформации. Визуально другая картина характерна для образцов резин, при изготовлении которых использован *N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]-4-этоксанилин

**Таблица 6.** Результаты климатических испытаний образцов резин в деформированном состоянии (растяжение)

**Table 6.** Results of climatic tests of rubber samples in deformed state (tensile)

Шифр резины Rubber code		0	I	II	IPPD
Время появления первых трещин на поверхности, сутки Time of appearance of the first cracks on the surface, days	Деформация 10% Deformation 10%	2	5	7	8
	Деформация 20% Deformation 20%	1	4	2	4
Фотографии поверхности полосок резин после 8 месяцев экспозиции в тропическом климате Surface photos of rubber strips after 8 months of exposure in a tropical climate	Деформация 10% Deformation 10%				
	Деформация 20% Deformation 20%				

и продукт его восстановления. В этих случаях развитие деструктивного процесса, если о нем судить по количеству и размеру трещин, выражено значительно меньше.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам тестирования резин на основе БНК в лабораторных условиях и при натуральных климатических испытаниях впервые установлено, что продукты конденсации D,L-камфоры и *n*-этоксанилина проявляют заметное стабилизирующее действие. При этом, в качестве противостарителя в рецептурах резин на основе БНК предпочтительно использование восстановленной формы *N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]-4-этоксанилина, что определено наличием подвижного атома водорода при атоме азота. Защитный эффект проявляется в лучшем сохранении упруго-прочностных свойств резин при меньшем изменении твердости. В частности, после 8 месяцев экспозиции в условиях тропического климата резины характеризуются потерей прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве на 6 и 11% соответственно. Твердость материалов возрастает незначительно, а именно на 3 единицы по Шору А. Образцам сравнения, содержащим *N*-изопропил-*N'*-фенил-*n*-фенилендиамин, присуща потеря прочности

при растяжении на 11%, а относительного удлинения при разрыве на 19%.

## Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20062, <https://rscf.ru/project/22-13-20062/>, и гранта Администрации Волгоградской области по соглашению № 2 от 10.06.2022 г. Авторы выражают благодарность проекту «Создание эластомерных материалов, обеспечивающих мультипликативный эффект в области повышения эффективности работы оборудования и техники, эксплуатируемых в условиях тропического климата» (Эколан Т-1.5) и сотрудникам климатической испытательной станции Кон Зо Российско-Вьетнамского тропического центра в г. Хошимине.

## Acknowledgments

The study was funded by the Russian Science Foundation grant No. 22-13-20062, <https://rscf.ru/project/22-13-20062/>, and the Volgograd Oblast Administration grant under Agreement No. 2 dated June 10, 2022. The authors thank the staff of the “Creation of elastomeric materials providing a multiplicative effect in the field of increasing the efficiency of equipment and machinery operated in tropical climate conditions” (Ecolan T-1.5) project and the staff of the Can Gio

climatic testing station at the Joint Vietnam–Russia Tropical Science and Technology Research Center in Ho Chi Minh City.

### Вклад авторов

**Д.А. Нилидин** — проведение экспериментов в лабораторных условиях, анализ и интерпретация полученных данных.

**М.А. Ваниев** — планирование и контроль за ходом выполнения эксперимента, анализ данных, подготовка и редактирование текста, утверждение окончательного варианта статьи.

**А.А. Вернигора** — синтез *N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]-4-этоксианилина и *N*-[(1*RS,2RS*)-камфан-2-ил]-4-этоксианилина.

**Н.А. Салыкин** — очистка *N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]-4-этоксианилина и *N*-[(1*RS,2RS*)-камфан-2-ил]-4-этоксианилина и подготовка образцов.

**А.В. Давиденко** — идентификация структуры *N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]-4-этоксианилина и *N*-[(1*RS,2RS*)-камфан-2-ил]-4-этоксианилина физико-химическими методами.

**Данг Минь Тхун** — сбор, анализ и статистическая обработка метеоданных на территории испытательной климатической станции, разработка методологии климатических испытаний.

**С.Г. Губин** — разработка и проведение эксперимента в натуральных условиях тропического климата, анализ данных.

**И.А. Новаков** — научное руководство, формирование идеи, формулировка цели и задач исследования.

### Authors' contributions

**D.A. Nilidin** — conducting experiments in laboratory conditions, analyzing and interpreting the obtained data.

**M.A. Vaniev** — planning and controlling the experiment, data analysis, preparing and editing the text, and approval of the final version of the article.

**A.A. Vernigora** — synthesis of *N*-[(1*RS*)-camphan-2-ylidene]-4-ethoxyaniline and *N*-[(1*RS,2RS*)-camphan-2-yl]-4-ethoxyaniline.

**N.A. Salykin** — purification of *N*-[(1*RS*)-camphan-2-ylidene]-4-ethoxyaniline and *N*-[(1*RS,2RS*)-camphan-2-yl]-4-ethoxyaniline and sample preparation.

**A.V. Davidenko** — identification of the structure of *N*-[(1*RS*)-camphan-2-ylidene]-4-ethoxyaniline and *N*-[(1*RS,2RS*)-camphan-2-yl]-4-ethoxyaniline by physicochemical methods.

**Dang Minh Thuy** — collection, analysis, and statistical processing of meteorological data in the territory of the climate test station, development of methodology of climate tests.

**S.G. Gubin** — designing and conducting the experiment in tropical climate conditions, data analysis.

**I.A. Novakov** — scientific guidance, idea formation, formulation of the aims and objectives of the research.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.*

*The authors declare no conflicts of interest.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пиотровский К.Б., Тарасова З.Н. *Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизаторов*. М.: Химия; 1980. 264 с.
2. Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. (ред.). *Большой справочник резинщика*; в 2-х ч. Ч. 1. *Каучуки и ингредиенты*. М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ; 2012. 774 с.
3. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. *Добавки к полимерам. Справочник*: пер. с англ. 6-го изд. Узденский В.Б., Григоров А.О. (ред.). СПб.: ЦОП «Профессия»; 2016. 1088 с. ISBN 978-5-91884-008-5
4. Winfield S. *Age Resistor*: Пат. US 2211629, МПК C08K5/29; Заяв. 09.07.1936; Оpubл. 13.08.1940. [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?I=0&ND=3&adjacent=true&locale=en\\_EP&FT=D&date=19400813&CC=US&NR=2211629A&KC=A](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?I=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=19400813&CC=US&NR=2211629A&KC=A)
5. Love В.Е., Ren J. Synthesis of Sterically Hindered Imines. *J. Org. Chem.* 1993;58(20):5556–5557. <https://doi.org/10.1021/jo00072a051>
6. Вернигора А.А., Брунилин Р.В., Бурмистров В.В., Давиденко А.В., Навроцкий М.Б., Салыкин Н.А., Чернышов В.В., Новаков И.А. Новый эффективный подход к получению анилов камфоры и фенхона в условиях гомогенного катализа. *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах*. 2023;512(1):52–58. <https://doi.org/10.31857/S2686953522600775>
7. Брунилин Р.В., Вернигора А.А., Вострикова О.В., Давиденко А.В., Навроцкий М.Б., Салыкин Н.А., Новаков И.А. Исследование и сравнительная оценка методов восстановления (гет)арилиминов монотерпеноидных кетонов каркасного строения. *Известия Академии Наук. Серия химическая*. 2022;71(8):1662–1669.
8. Вернигора А.А., Давиденко А.В., Салыкин Н.А., Брунилина Л.Л., Небыков Д.Н., Лавренов С.Н., Исакова Е.Б., Тренин А.С., Нефедов А.А., Краснов В.И., Половяненко Д.Н., Новаков И.А. Производные анилина, содержащие каркасный монотерпеноидный фрагмент при атоме азота: синтез и исследование антибактериальных свойств. *Известия Академии Наук. Серия химическая*. 2024;73(1):168–178. <https://doi.org/10.1007/s11172-024-4129-6>
9. Da Silva E.T., Araújo A.da S., Moraes A.M., de Souza L.A., Lourenço M.C.S., de Souza M.V.N., Wardell J.L., Wardell S.M.S.V. Synthesis and Biological Activities of Camphor Hydrazone and Imine Derivatives. *Sci. Pharm.* 2016;84(3):467–483. <https://doi.org/10.3390/scipharm84030467>
10. Яровая О.И., Салахутдинов Н.Ф. Моно-и сесквитерпены в качестве стартовой платформы для создания противовирусных средств. *Успехи химии*. 2021;90(4):488–510. <https://doi.org/10.1070/RCR4969>
11. Вернигора А.А., Нилидин Д.А., Давиденко А.В., Фан Нгок Ту, Губин С.Г., Губина Е.В., Ваниев М.А., Новаков И.А. Влияние анилов D,L-камфоры на термоокислительную стойкость резины на основе бутадиеннитрильного каучука. *Известия ВолгГТУ*. 2021;252(5):47–52. <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2021-5-252-47-52>
12. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. *Химия и физика полимеров*. М.: Лань; 2014. 368 с. ISBN 978-5-8114-1779-7
13. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. *Методы исследования структуры и свойств полимеров*. Казань: Изд-во КГТУ; 2002. 604 с. ISBN 5-7882-0221-3
14. Кузьминский А.С. (ред.). *Старение и стабилизация полимеров*. М.: Химия; 1966. 212 с.

## REFERENCES

1. Piotrovskii K.B., Tarasova Z.N. *Starenie i stabilizatsiya sinteticheskikh kauchukov i vulkanizatorov (Aging and Stabilization of Synthetic Rubbers and Vulcanizers)*. Moscow: Khimiya; 1980. 264 p. (in Russ.).
2. Reznichenko S.V., Morozov Yu.L. (Eds.) *Bol'shoi spravochnik rezinshchika (Large Rubber Manufacturer's Reference Book): in 2 v. V. 1. Kauchuki i ingredienty. (Caoutchouches and Ingredients)*. Moscow: Tehinform MAI; 2012. 774 p. (in Russ.).
3. Zweifel H., Maier R.D., Schiller M. *Dobavki k polimeram. Spravochnik (Plastics Additives Handbook)*. 6th ed. Uzdenskii V.B., Grigorov A.O. (Eds.): transl. from Engl. St. Petersburg: Professiya; 2016. 1088 p. ISBN 978-5-91884-008-5 (in Russ.). [Zweifel H., Maier R.D., Schiller M. *Plastics Additives Handbook*: 6th ed. Hanser; 1248 p.]
4. Winfield S. *Age Resistor*: US Pat. 2211629, Int. Cl. C08K5/29; Appl. 09.07.1936; Publ. 13.08.1940. [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en\\_EP&FT=D&date=19400813&CC=US&NR=2211629A&KC=A](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=19400813&CC=US&NR=2211629A&KC=A)
5. Love B.E., Ren J. Synthesis of Sterically Hindered Imines. *J. Org. Chem.* 1993;58(20):5556–5557. <https://doi.org/10.1021/jo00072a051>
6. Vernigora A.A., Brunilin R.V., Burmistrov V.V., Davidenko A.V., Navrotskij M.B., Salykin N.A., Chernyshov V.V., Novakov I.A. New Efficient Approach to the Preparation of (+)-Camphor and (–)-Fenchone Anils under Homogeneous Catalysis Conditions. *Dokl. Chem.* 2023;512(1):260–265. <https://doi.org/10.1134/S0012500823600700> [Original Russian Text: Vernigora A.A., Brunilin R.V., Burmistrov V.V., Davidenko A.V., Navrotskij M.B., Salykin N.A., Chernyshov V.V., Novakov I.A. New Efficient Approach to the Preparation of (+)-Camphor and (–)-Fenchone Anils under Homogeneous Catalysis Conditions. *Doklady Rossiiskoi Akademii Nauk. Khimiya, Nauki o Materialakh*. 2023;512(1):52–58 (in Russ.).]
7. Brunilin R.V., Vernigora A.A., Vostrikova O.V., Davidenko A.V., Nawrozkiy M.B., Salykin N.A., Novakov I.A. Development and competitive evaluation of methods for the reduction of (het)arylimines of cage-structured monoterpene ketones. *Russ. Chem. Bull.* 2022;71(8):1662–1669. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3576-1> [Original Russian Text: Brunilin R.V., Vernigora A.A., Vostrikova O.V., Davidenko A.V., Nawrozkiy M.B., Salykin N.A., Novakov I.A. Development and competitive evaluation of methods for the reduction of (het)arylimines of cage-structured monoterpene ketones. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya*. 2022;71(8):1662–1669 (in Russ.).]
8. Vernigora A.A., Davidenko A.V., Salykin N.A., Brunilina L.L., Nebykov D.N., Lavrenov S.N., Isakova E.B., Trenin A.S., Nefedov A.A., Krasnov V.I., Polovyanenko D.N., Novakov I.A. Aniline derivatives containing a cage monoterpene fragment at the nitrogen atom: synthesis and study of antibacterial properties. *Russ. Chem. Bull.* 2024;73(1):168–178. <https://doi.org/10.1007/s11172-024-4129-6> [Original Russian Text: Vernigora A.A., Davidenko A.V., Salykin N.A., Brunilina L.L., Nebykov D.N., Lavrenov S.N., Isakova E.B., Trenin A.S., Nefedov A.A., Krasnov V.I., Polovyanenko D.N., Novakov I.A. Aniline derivatives containing a cage monoterpene fragment at the nitrogen atom: synthesis and study of antibacterial properties. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya*. 2024;73(1):168 (in Russ.).]
9. Da Silva E.T., Araújo A.da S., Moraes A.M., de Souza L.A., Lourenço M.C.S., de Souza M.V.N., Wardell J.L., Wardell S.M.S.V. Synthesis and Biological Activities of Camphor Hydrazone and Imine Derivatives. *Sci. Pharm.* 2016;84(3):467–483. <https://doi.org/10.3390/scipharm84030467>
10. Yarovaya O.I., Salakhutdinov N.F. Mono- and sesquiterpenes as a starting platform for the development of antiviral drugs. *Russ. Chem. Rev.* 2021;90(4):488–510. <https://doi.org/10.1070/RCR4969> [Original Russian Text: Yarovaya O.I., Salakhutdinov N.F. Mono- and sesquiterpenes as a starting platform for the development of antiviral drugs. *Uspekhi Khimii*. 2021;90(4):488–510 (in Russ.). <https://doi.org/10.1070/RCR4969>]
11. Vernigora A.A., Nilidin D.A., Davidenko A.V., Fan Ngok Tu, Gubin S.G., Gubina E.V., Vaniev M.A., Novakov I.A. Influence of anyles D,L-camphora on thermal oxidating stability of butadiene rubber based elastomer. *Izvestiya VolgGTU = Izvestia VSTU*. 2021;252(5):47–52 (in Russ.). <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2021-5-252-47-52>
12. Kuleznev V.N., Shershnev V.A. *Khimiya i fizika polimerov (Chemistry and Physics of Polymers)*. Moscow: Lan; 2014. 368 p. (in Russ.). ISBN 978-5-8114-1779-7
13. Averko-Antonovich I.Yu., Bikmullin R.T. *Metody issledovaniya struktury i svoistv polimerov (Methods of Research of Structure and Properties of Polymers)*. Kazan: KG TU; 2002. 604 p. (in Russ.). ISBN 5-7882-0221-3
14. Kuzminskii A.S. (Ed.). *Starenie i stabilizatsiya polimerov (Aging and Stabilization of Polymers)*. Moscow: Khimiya; 1966. 212 p. (in Russ.).

### Об авторах

**Нилидин Дмитрий Андреевич**, ассистент, кафедра «Химия и технология переработки эластомеров», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: dmitriy.nilidin@gmail.com. Scopus Author ID 57210897476, SPIN-код РИНЦ 5156-4095, <https://orcid.org/0009-0002-6088-2132>

**Ваниев Марат Абдурахманович**, д.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Химия и технология переработки эластомеров», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: vaniev@vstu.ru. Scopus Author ID 14063995400, SPIN-код РИНЦ 9260-2745, <https://orcid.org/0000-0001-6511-5835>

**Вернигора Андрей Александрович**, аспирант, кафедра «Органическая химия», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: vernigora.andreyu@gmail.com. Scopus Author ID 57191338560, SPIN-код РИНЦ 8776-4755, <https://orcid.org/0000-0001-6456-0910>

**Давиденко Андрей Владимирович**, студент, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: [davidenko.andrey2017@yandex.ru](mailto:davidenko.andrey2017@yandex.ru). Scopus Author ID 57604966600, <https://orcid.org/0000-0002-4205-0810>

**Салькин Никита Андреевич**, студент, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: [behefun@gmail.com](mailto:behefun@gmail.com). Scopus Author ID 57415508300, SPIN-код РИНЦ 7262-9636, <https://orcid.org/0000-0003-3380-0568>

**Тхуй Данг Минь**, научный сотрудник, Институт тропического материаловедения, Совместный Российско-Вьетнамский Тропический научно-исследовательский и технологический центр (63, Nguyen Van Huyen St., Cau Giay, Hanoi, Vietnam). E-mail: [thuysu@gmail.com](mailto:thuysu@gmail.com). <https://orcid.org/0000-0003-3428-4059>

**Губин Сергей Геннадиевич**, начальник климатической испытательной станции Кон Зо, Институт тропического материаловедения, Совместный Российско-Вьетнамский Тропический научно-исследовательский и технологический центр (119071, Москва, Ленинский проспект, д. 33) E-mail: [sgubin@yandex.ru](mailto:sgubin@yandex.ru).

**Новиков Иван Александрович**, академик РАН, д.х.н., профессор, президент, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: [president@vstu.ru](mailto:president@vstu.ru). Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, SPIN-код РИНЦ 2075-5298, <https://orcid.org/0000-0002-0980-6591>

### About the authors

**Dmitry A. Nilidin**, Assistant, Chemistry and Technology of Elastomer Processing Department, Volgograd State Technical University (28, pr. im. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: [dmitry.nilidin@gmail.com](mailto:dmitry.nilidin@gmail.com). Scopus Author ID 57210897476, RSCI SPIN-code 5156-4095, <https://orcid.org/0009-0002-6088-2132>

**Marat A. Vaniev**, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Department of Chemistry and Technology of Elastomer Processing, Volgograd State Technical University (28, pr. im. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: [vaniev@vstu.ru](mailto:vaniev@vstu.ru). Scopus Author ID 14063995400, RSCI SPIN-code 9260-2745, <https://orcid.org/0000-0001-6511-5835>

**Andrey A. Vernigora**, Postgraduate Student, Organic Chemistry Department, Volgograd State Technical University (28, pr. im. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: [vernigora.andrey@gmail.com](mailto:vernigora.andrey@gmail.com). Scopus Author ID 57191338560, RSCI SPIN-code 8776-4755, <https://orcid.org/0000-0001-6456-0910>

**Andrey V. Davidenko**, Student, Volgograd State Technical University (28, pr. im. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: [davidenko.andrey2017@yandex.ru](mailto:davidenko.andrey2017@yandex.ru). Scopus Author ID 57604966600, <https://orcid.org/0000-0002-4205-0810>

**Nikita A. Salykin**, Student, Volgograd State Technical University (28, pr. im. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: [behefun@gmail.com](mailto:behefun@gmail.com). Scopus Author ID 57415508300, RSCI SPIN-code 7262-9636, <https://orcid.org/0000-0003-3380-0568>

**Thuy Dang Minh**, Researcher, Institute for Tropical Materials Science, Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center (63, Nguyen Van Huyen St., Cau Giay, Hanoi, Vietnam). E-mail: [thuysu@gmail.com](mailto:thuysu@gmail.com). <https://orcid.org/0000-0003-3428-4059>

**Sergey G. Gubin**, Head of the Can Gio climate testing station, Institute for Tropical Materials Science, Russian-Vietnamese Tropical Center (119071, Moscow, Leninsky prospekt, 33). E-mail: [sgubin@yandex.ru](mailto:sgubin@yandex.ru)

**Ivan A. Novakov**, Academician of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), President of the Volgograd State Technical University (28, pr. im. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: [president@vstu.ru](mailto:president@vstu.ru). Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, RSCI SPIN-code 2075-5298, <https://orcid.org/0000-0002-0980-6591>

УДК 543.552.054.1:615.322:621.3.035.221.43:661.472:661.474

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-372-383>

EDN CNMDML



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## Разработка новой инверсионно-вольтамперометрической методики определения неорганического йода в слоевищах ламинарии (*Laminariae thalli* L.) для контроля качества сырья в условиях заводских лабораторий

А.В. Никулин, Л.Ю. Мартынов, Р.С. Габаева, М.А. Лазов✉

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

✉ Автор для переписки, e-mail: [lazov@mirea.ru](mailto:lazov@mirea.ru)

### Аннотация

**Цели.** Разработка и валидация методики определения неорганического йода в талломе ламинарии (*Laminariae thalli* L.), соответствующей нормам Государственной Фармакопеи Российской Федерации XV издания (ГФ РФ XV). Методика должна быть валидной и пригодной для контроля качества фармацевтического сырья в условиях заводских лабораторий.

**Методы.** В качестве инструментального метода определения неорганического йода была применена катодная инверсионная вольтамперометрия с использованием графитового электрода, способного сорбировать электроактивные ионные ассоциаты поверхностно-активного вещества (ПАВ)–йода.

**Результаты.** По сравнению с титриметрической методикой, рекомендуемой ГФ РФ XV, предлагаемая методика более селективна, чувствительна и менее трудоемка. Работоспособность и метрологические характеристики методики были подтверждены валидацией согласно требованиям ГФ РФ XV.

**Выводы.** В работе представлена новая методика определения валового содержания неорганического йода в слоевищах ламинарии (*Laminariae thalli* L.). Данная методика может быть использована не только в научных исследованиях, но и в рутинном контроле качества лекарственного растительного сырья в контрольно-аналитических лабораториях, занимающихся фармацевтическим контролем качества.

### Ключевые слова

слоевища ламинарии, валовое содержание йода, инверсионная вольтамперометрия

Поступила: 18.04.2024

Доработана: 03.05.2024

Принята в печать: 27.06.2024

### Для цитирования

Никулин А.В., Мартынов Л.Ю., Габаева Р.С., Лазов М.А. Разработка новой инверсионно-вольтамперометрической методики определения неорганического йода в слоевищах ламинарии (*Laminariae thalli* L.) для контроля качества сырья в условиях заводских лабораторий. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(4):372–383. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-372-383>

RESEARCH ARTICLE

# Development of a new inversion-voltammetric technique in determining inorganic iodine in *Laminariae thalli* L. for the quality control of raw materials in factory laboratories

Alexander V. Nikulin, Leonid Yu. Martynov, Ramnat S. Gabaeva, Mikhail A. Lazov✉

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

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

## Abstract

**Objectives.** To develop and validate a methodology for determining inorganic iodine in *Laminariae thalli* L., corresponding to the norms of the State Pharmacopoeia of the Russian Federation, 15th edition (SPh 15). The methodology needs to be valid and suitable for the quality control of pharmaceutical raw materials in factory laboratories.

**Methods.** Cathode inversion voltammetry was used as an instrumental method for determining inorganic iodine using a graphite electrode capable of sorbing electroactive ion associates of surfactant–iodine.

**Results.** When compared with the titrimetric technique recommended by SPh 15, the proposed technique is more selective, sensitive and less time-consuming. The efficiency and metrological characteristics of the technique were confirmed by validation in accordance with the requirements of SPh 15.

**Conclusion.** The paper presents a new method for determining the gross content of inorganic iodine in *Laminariae thalli* L. This technique can be used not only in scientific research, but also in the routine quality control of medicinal plant raw materials in control and analytical laboratories engaged in pharmaceutical quality control.

## Keywords

*Laminariae thalli* L., gross iodine content, inversion voltammetry

Submitted: 18.04.2024

Revised: 03.05.2024

Accepted: 27.06.2024

## For citation

Nikulin A.V., Martynov L.Yu., Gabaeva R.S., Lazov M.A. Development of a new inversion-voltammetric technique in determining inorganic iodine in *Laminariae thalli* L. for the quality control of raw materials in factory laboratories. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(4):372–383. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-372-383>

## ВВЕДЕНИЕ

Йод — это микроэлемент, имеющий важнейшее значение для здоровья человека [1–2]. В частности, йод необходим для синтеза гормонов щитовидной железы — тироксина и трийодтиронина, которые играют важную роль в обеспечении нормального функционирования обмена веществ [3–4]. Недостаточное потребление йода оказывает существенное влияние на функционирование мышц, сердца, печени, почек и мозга [5], а также вызывает широкий спектр эндокринных и неврологических заболеваний [3, 6–10]. До сих пор дефицит йода остается постоянной медицинской проблемой,

несмотря на международные усилия по ее ликвидации.

В терапии йододефицитных состояний особое внимание заслуживают лекарственные средства растительного происхождения благодаря их низкой токсичности и мягкости действия [11]. Хорошо известно, что наиболее высокая концентрация йода содержится в морских водорослях [12]. В этих растениях содержание йода и его химическая форма варьируются у разных видов, но наибольшее количество этого элемента обнаруживается в бурых водорослях, в частности, в различных видах ламинарии [13]. По этой причине

таллом ламинарии считается одним из лучших источников йода, и этот вид лекарственного растительного сырья (ЛРС) включен в Государственную Фармакопею Российской Федерации XV издания (ГФ РФ XV)<sup>1</sup>, Европейскую<sup>2</sup> и Британскую<sup>3</sup> фармакопеи. Считается, что наиболее биодоступными являются неорганические формы йода, которые по данным литературы представлены йодидами и йодатами [14–15] и на долю которых приходится примерно от 80 до 90% от общего содержания йода [16].

Для определения йода в слоевищах ламинарии используются различные химические и физико-химические методы. Так, для целей контроля качества ЛРС по показателю «Йод» ГФ РФ XV и иностранные фармакопеи рекомендуют использовать недостаточно селективное йодометрическое титрование. При этом пробоподготовка образцов к определению (сжигание на открытом пламени или по методу Шенигера) времязатратна и сопровождается значительными потерями аналита.

Для научных исследований определение йода чаще всего проводят методом масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) [17–20] и достаточно чувствительным кинетическим методом Санделла–Кольтгоффа [21–26]. Метод МС-ИСП дорог, чрезвычайно чувствителен к присутствию органических компонентов в анализируемых растворах, недостаточно селективен, что связано со значительными изобарными влияниями со стороны компонентов матрицы [27]. Изобарные влияния чаще всего корректируются с помощью

введения изотопной метки — радиоактивного, опасного для здоровья изотопа йода <sup>129</sup>I [19–20, 28–29]. Кинетический метод трудоемок, недостаточно селективен [25–26], что требует применения особых процедур пробоподготовки. Перечисленные недостатки методов Санделла–Кольтгоффа и МС-ИСП не позволяют использовать их в рутинном контроле качества ЛРС в условиях фармацевтических предприятий. Более доступной и простой альтернативой являются электрохимические методы, в частности, наиболее современный их вариант — инверсионная вольтамперометрия (ИВА)<sup>4</sup> [30]. Данный метод характеризуется высокой чувствительностью и не нуждается в использовании дорогого оборудования.

Для рутинного определения йода (чаще всего в форме йодатов) методом ИВА<sup>5</sup> преимущественно используют серебряные или ртутные пленочные электроды (РПЭ) (ГОСТ 31660-2012<sup>6</sup>) [31, 32]. Несмотря на то, что РПЭ позволяют получить устойчивый сигнал, использование их в потоковом анализе сильно ограничено токсичностью солей ртути, используемых для получения ртутной пленки на поверхности электрода. Серебряные электроды безопасны в работе, позволяют легче обеспечить обновляемую поверхность и более высокую чувствительность определения по сравнению с РПЭ. Однако они недостаточно устойчивы к сложным матрицам природных образцов. Имеются работы, в которых для повышения селективности и чувствительности определения применялись электроды, ковалентно модифицированные коммерчески труднодоступными органическими

<sup>1</sup> Государственная фармакопея Российской Федерации — XV изд. М.: Министерство здравоохранения РФ, 2018;4:6181–6187. <https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-15/>. Дата обращения 11.05.2024. [State Pharmacopoeia of the Russian Federation. 15th ed. Moscow: Ministry of Health of the Russian Federation, 2018;4:6181–6187. <https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-15/>. Accessed May 11, 2024.]

<sup>2</sup> European Pharmacopoeia. 6th ed. Strasbourg: EDQM, 2008;2:2213–2214. <https://archive.org/details/europeanpharmaco2008unse>. Дата обращения 11.05.2024. / Accessed May 11, 2024.

<sup>3</sup> British Pharmacopoeia. Herbal drugs and herbal drug preparations. Kelp. London: Medicines and healthcare products regulatory agency, 2009(3):1–2. <https://archive.org/details/britishpharmacop0003unse>. Дата обращения 11.05.2024. / Accessed May 11, 2024.

<sup>4</sup> *Определение массовой концентрации йода в пищевых продуктах, продовольственном сырье, пищевых и биологически активных добавках вольтамперометрическим методом: Методические указания*. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России; 2003. 42 с. [*Opredelenie massovoi kontsentratsii ioda v pishchevykh produktakh, prodovol'stvennom syr'e, pishchevykh i biologicheskii aktivnykh dobavkakh vol'tamperometricheskim metodom: Metodicheskie ukazaniya (Determination of the Mass Concentration of Iodine in Food Products, Food Raw Materials, Food and Biologically Active Additives by Voltamperometric Method: Guidelines)*. Moscow: Federal'nyi tsentr gossanepidnadzora Minzdrava Rossii; 2003.42 p. (in Russ.)]

<sup>5</sup> Носкова Г.Н. *Определение различных форм йодсодержащих соединений в водах вольтамперометрическими методами*: дис. ... канд. хим. наук. Томск: 2004. 177 с. [Noskova G.N. *Determination of various forms of iodine-containing compounds in waters by voltammetric methods*. Diss. Cand. Sci. (Chem.). Tomsk: 2004. 177 p.]

<sup>6</sup> ГОСТ 31660-2012. Межгосударственный стандарт. Продукты пищевые. Инверсионно-вольтамперометрический метод определения массовой концентрации йода. М.: Стандартинформ; 2012. <https://docs.cntd.ru/document/1200095486?ysclid=lvxs4018b2463460075>. Дата обращения 11.05.2024 г. [GOST 31660-2012. Interstate Standard. Foods. Anodic stripping voltammetric method of iodine mass concentration determination. Moscow: Standartinform; 2012. <https://docs.cntd.ru/document/1200095486?ysclid=lvxs4018b2463460075>. Accessed May 11, 2024.]

реагентами<sup>7</sup> [33, 34]. Процесс получения этого типа электродов трудоемок и многостадийен, что существенно ограничивает их применение в потоковом анализе в условиях заводских лабораторий контроля качества. Более перспективными с этой точки зрения являются стандартизированные коммерчески доступные графитовые электроды, способные сорбировать на своей поверхности комплексы «органический реагент–определяемый элемент». В качестве доступного органического реагента могут быть предложены поверхностно-активные вещества (ПАВ). В работе Д.М. Федулова<sup>8</sup> были проведены исследования по влиянию природы и структуры ПАВ на осаждение комплексов ПАВ–йод на поверхности графитового электрода. На основании проведенных исследований авторами были предложены методические указания<sup>4</sup> для определения йода в пищевых продуктах, продовольственном сырье, пищевых и биологически активных добавках. Данный подход удобен тем, что не требует сложной подготовки электрода к измерениям (отсутствует стадия импрегнирования). Однако, по мнению авторов, этой процедуре присущи два существенных недостатка. Первый недостаток заключается во влиянии матричных компонентов, которые предлагается удалять «сухой» минерализацией образцов (потери аналита). Второй недостаток — необходимость подбора условий перевода всех форм йода в форму йодидов, которая и обуславливает наиболее высокую чувствительность определения элемента. К сожалению, авторы не прописывают методик пробоподготовки образцов и перевода элемента в анализируемую форму. Более того, метрологическая аттестация методики на примере воды показала, что, несмотря на простоту выполнения измерений с использованием метода добавок<sup>9</sup>, получить валидационные характеристики, соответствующие требованиям ГФ РФ XV, не представляется возможным даже для такого простого объекта. Соответственно для сложных природных образцов описанная в методических указаниях<sup>4</sup> процедура неприменима. Поэтому для определения валового содержания неорганического йода

в фармацевтическом образце — таллеме ламинарии — необходимо не просто воспроизведение условий определения, а фактически разработка и валидация новой методики, соответствующей нормам ГФ РФ XV. При этом методика должна включать в себя нетрудоемкую пробоподготовку, максимально исключаящую потери определяемого элемента, простой способ перевода элемента в единую анализируемую форму, а также эффективное сочетание указанных выше этапов со стадией ИВА-определения с использованием ПАВ.

Таким образом, цель данной работы заключается в разработке и валидации простой, воспроизводимой, селективной, высокочувствительной, комбинированной ИВА-методики определения валового содержания йода в новом для ИВА-анализа типе фармацевтических объектов — слоевищах ламинарии, содержащих неорганический йод преимущественно в форме легко растворимых в воде йодидов и йодатов<sup>10</sup> [35, 36]. При этом методика должна соответствовать возможностям контрольно-аналитических лабораторий фармацевтических предприятий и требованиям ГФ РФ XV.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пробоподготовка выполнялась с помощью сушильного шкафа WiseVen (*Wisd*, Южная Корея) и лабораторной центрифуги СМ-6М (*Elmi*, Латвия). Определение неорганического йода выполнялось с использованием вольтамперометрического анализатора Экотест-ВА (*Эконикс-Эксперт*, Россия) с помощью трехэлектродной ячейки, состоящей из рабочего импрегнированного графитового электрода (ИГЭ) (*Эконикс-Эксперт*, Россия), хлоридсеребряного электрода сравнения ЭСр-10107 (*Измерительная техника*, Россия), платинового вспомогательного электрода ЭПЛ-02 (*Гомельский ЗИП*, Белоруссия) и магнитной мешалки (*Elmi*, Латвия).

В работе использовались следующие реактивы: вода очищенная (проводимость <4.3 мкСм/см при 20°C), кислота серная концентрированная (квалификация х.ч.,

<sup>7</sup> Фам К.Н. *Вольтамперометрическое поведение йода, селена и никеля на органо-модифицированных электродах*: дис. ... канд. хим. наук. Томск: 2012. 160 с. [Pham K.N. *Voltammetric behavior of iodine, selenium and nickel on organo-modified electrodes*. Diss. Cand. Sci. (Chem.). Tomsk: 2012. 160 p.]

<sup>8</sup> Федулов Д.М. *Определение йода, свинца и селена в объектах окружающей среды в присутствии органических соединений методом инверсионной вольтамперометрии*: дис. ... канд. хим. наук. М.: 2004. 162 с. [Fedulov D.M. *Determination of iodine, lead and selenium in environmental objects in the presence of organic compounds by inversion voltammetry*. Diss. Cand. Sci. (Chem.). Moscow: 2004. 162 p.]

<sup>9</sup> Метод добавок является одним из стандартных количественных методов в аналитической химии, в котором в испытуемый образец вводят точно известное количество определяемого вещества и по изменению аналитического сигнала рассчитывают содержание этого вещества в пробе (испытуемом образце). / The additive method is one of the standard quantitative methods in analytical chemistry, in which a precisely known amount of the substance being determined is introduced into the test sample, and the content of this substance in the sample (test sample) is calculated from the change in the analytical signal.

<sup>10</sup> Савчук И.А. *Исследование фармакологических свойств и химического состава экстракта сухого ламинарии японской*: дис. ... канд. биол. наук. Смоленск: 2012. 122 с. [Savchuk I.A. *Investigation of pharmacological properties and chemical composition of dry Japanese kelp extract*. Diss. Cand. Sci. (Biol.). Smolensk: 2012. 122 p.]

Ленреактив, Россия), калия йодид (квалификация х.ч., Chemical Line, Россия), калия бромид (квалификация х.ч., Ленреактив, Россия), цетилтриметиламмония бромид (*Sisco Research Laboratories*, Индия), цинковая пыль 95% (*Clearsynth*, Индия).

Растворы 1 М  $H_2SO_4$  и калия бромида 10% готовились согласно ГФ РФ XV. Образцы слоевищ ламинарии, соответствующие требованиям ГФ РФ XV, были приобретены в аптечной сети города Москвы.

### Раствор 0.1 М калия бромида

В мерную колбу объемом 100.0 мл вносили 12.0 мл раствора калия бромида 10%. Объем раствора доводили до метки водой и перемешивали.

### Раствор цетилтриметиламмония бромида

В мерную колбу объемом 250.0 мл вносили точную навеску цетилтриметиламмония бромида массой 0.1850 г. Доводили объем раствора до метки водой и перемешивали.

### Стандартный раствор

Около 1.3081 г (точная навеска) калия йодида помещали в мерную колбу вместимостью 1000.0 мл, прибавляли 700 мл воды, перемешивали до полного растворения навески, объем раствора доводили тем же растворителем до метки, перемешивали (концентрация йода 1.0 мг/мл, раствор А).

В мерную колбу объемом 50.0 мл вносили 5.0 мл раствора А, доводили объем раствора до метки водой и перемешивали (концентрация йода 100.0 мкг/мл, раствор Б).

В мерную колбу на 100.0 мл помещали 10.0 мл раствора Б, объем раствора доводили водой до метки и перемешивали (концентрация йода 10.0 мкг/мл, раствор В).

### Растворы для исследования линейности методики (калибровочные растворы)

В мерную колбу объемом 25.0 мл вносили от 0.05 до 0.75 мл раствора В, 0.50 мл раствора цетилтриметиламмония бромида, 2.5 мл 1 М  $H_2SO_4$ , 1.0 мл раствора 0.1 М калия бромида, доводили объем раствора до метки водой и перемешивали (концентрация йода составила от 20 до 300 мкг/л).

### Испытуемый раствор

Навеску сырья, проходящего через сито с размером отверстий 2 мм, массой 0.5 г (точная навеска) помещали в коническую колбу объемом 100 мл, прибавляли 40 мл воды и нагревали при температуре 90°C в течение 15 мин. Смесь центрифугировали в течение 15 мин со скоростью 2000 об/мин, надосадочную жидкость переносили в мерную колбу вместимостью

250.0 мл, осадок отжимали и переносили в ту же мерную колбу через марлю, объем раствора доводили водой до метки, перемешивали.

В мерную колбу объемом 100.0 мл вносили 5.0 мл полученного раствора, 10.0 мл 1 М  $H_2SO_4$ , 0.5 г цинковой пыли и нагревали при 80°C в течение 30 мин. Смесь охлаждали, объем раствора доводили до метки водой, перемешивали, фильтровали через бумажный фильтр марки «Синяя лента» (Россия).

### Раствор сравнения

В мерную колбу объемом 25.0 мл вносили 0.5 мл раствора цетилтриметиламмония бромида, 2.5 мл 1 М  $H_2SO_4$ , 1.0 мл раствора 0.1 М калия бромида, доводили объем раствора до метки водой и перемешивали.

### Методика

В мерную колбу вместимостью 25 мл помещали 4.0 мл испытуемого раствора, прибавляли 0.5 мл раствора цетилтриметиламмония бромида, 2.5 мл 1 М  $H_2SO_4$ , 1.0 мл раствора 0.1 М калия бромида, доводили объем раствора до метки водой и перемешивали. Определение вели по методу градуировочного графика.

Вольтамперограммы испытуемого раствора и раствора сравнения регистрировали в диапазоне потенциалов от -200 до 800 мВ.

Количество неорганического йода ( $X$ , %) в сырье рассчитывали по формуле:

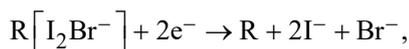
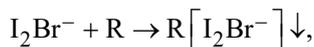
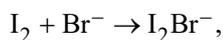
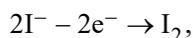
$$X = \frac{(C - C_0) \times 250 \times 100 \times 25 \times 100 \times 10^{-9} \times P}{4 \times 5 \times a \times 100 \times (100 - W)} \times 100 = \frac{(C - C_0) \times 3.12 \times 10^{-3} \times P}{a \times (100 - W)},$$

где  $a$  — масса навески растительного сырья, г;  $C$  — концентрация неорганического йода в испытуемом растворе, определенная по калибровочному графику, мкг/л;  $C_0$  — концентрация йода в растворе сравнения, мкг/л;  $P$  — содержание основного вещества в стандартном образце калия йодида, %;  $W$  — влажность сырья, %.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В основу ИВА-определения йода легла реакция электрохимического окисления йодид-ионов до молекулярного йода [34]. На стадии накопления (accumulation step) в присутствии бромид-ионов и четвертичного аммониевого основания (цетилтриметиламмония бромида) образующийся йод адсорбируется на поверхности рабочего ИГЭ в виде труднорастворимого ионного ассоциата. При развертке потенциала в катодную область происходит

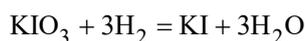
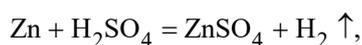
электрохимическое растворение осадка, и на вольтамперограмме возникает пик электрохимического восстановления йода. Данный процесс условно можно представить в следующем виде:



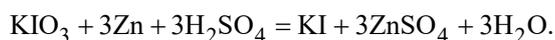
где R — четвертичное аммониевое основание. Растворение осадка сопровождается протеканием катодного тока, величина которого является аналитическим сигналом.

На первом этапе исследований удалось показать, что наибольшее извлечение неорганических форм йода достигается при экстракции аналитов водой в следующих условиях: размер частиц сырья — менее 2 мм, объем экстрагента — 40 мл, температура экстракции — 90°C, время экстракции — 15 мин, кратность экстракции — 1. Также было установлено, что самый простой вариант методики, описанной в [34], не подходит для валового определения неорганической формы йода из-за чрезвычайной сложности матричного состава природного анализируемого образца, а также одновременного присутствия в нем аналита в нескольких формах. По этой причине в работе исследовалась возможность перевода различных неорганических форм йода (йодидов и йодатов) в единую форму (йодиды).

Йодаты можно перевести в йодиды под действием водорода, который легко получить по реакции взаимодействия цинковой пыли с кислотой. Поэтому смешение серной кислоты и цинковой пыли с полученным извлечением (экстрактом) и дополнительный нагрев для ускорения протекания реакции позволило получить требуемый результат. Проводимые реакции условно можно представить следующим образом:



или в общем виде:



Изучение влияния температуры, времени протекания реакции, массы цинковой пыли, концентрации раствора серной кислоты на полноту протекания реакции проводили на модельном растворе йодата калия (концентрация по йоду составляла 202 мкг/л). Оценка проводилась по содержанию образующихся

йодидов методом ионометрии: в результате полного протекания реакции концентрация йодид-ионов должна составлять около 202 нг/мл, что соответствовало бы наиболее полному переходу йодата в йодид. Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 1.

Данные, представленные в табл. 1, свидетельствуют, что наиболее полное превращение йодатов в йодиды достигается при температуре 80°C, времени протекания реакции — 30 мин, концентрации серной кислоты — 0.1 М, массы цинковой пыли — 0.5 г. Полученные результаты достаточно легко объяснимы. Так, при увеличении температуры скорость реакции повышается, увеличение концентрации раствора серной кислоты приводит к уменьшению содержания определяемого элемента в растворе из-за образования летучего йода (реакция между  $\text{KIO}_3$  и  $\text{KI}$ ), покидающего сферу реакции в процессе нагрева реакционной смеси. Увеличение массы цинковой пыли не позволяет пузырькам водорода свободно двигаться в растворе, что также затрудняет реакцию образования йодидов.

Поскольку ламинария — типичный представитель семейства бурых морских водорослей, то она склонна аккумулировать элементы, содержащиеся в морской воде, в наибольших количествах. К числу таких элементов принадлежат натрий, калий, кальций, магний. Поэтому было изучено матричное влияние со стороны этих элементов на аналитический сигнал определяемого элемента. В результате проведенных экспериментов было установлено, что натрий, калий, кальций и магний при их тысячекратном избытке в испытуемом растворе не оказывают мешающего влияния на аналитический сигнал. Таким образом, в результате проведенных исследований была предложена новая вольтамперометрическая методика количественного определения валового содержания неорганического йода в талломе ламинарии. Изучение метрологических характеристик проводилось согласно требованиям ГФ РФ XV.

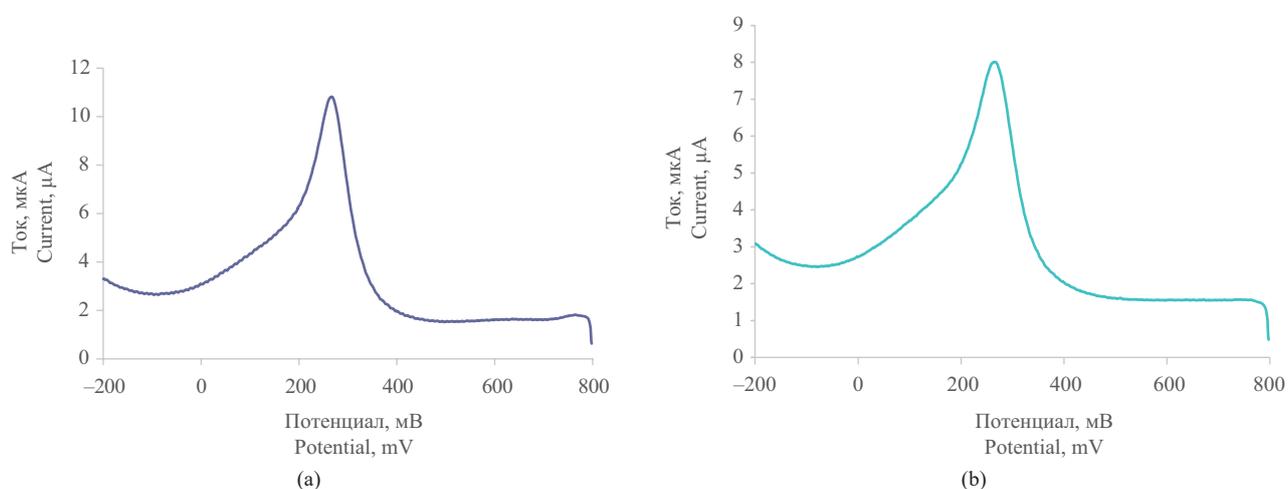
На рис. 1 приведены вольтамперограммы одного из стандартных растворов, использованных для построения калибровочной кривой (рис. 1а) и испытуемого раствора (рис. 1б), зарегистрированных в диапазоне от -200 до 800 мВ.

Рис. 1 свидетельствует, что локальный максимум достигается при потенциале  $233 \pm 10$  мВ как на вольтамперограмме стандартного, так и на вольтамперограмме испытуемого растворов. На вольтамперограмме раствора сравнения максимумов обнаружено не было. Полученные результаты говорят о достаточно высокой специфичности предлагаемой методики по отношению к аналиту.

**Таблица 1.** Влияние различных параметров на полноту протекания реакции превращения йодатов в йодиды (объем испытуемого раствора — 5 мл, объем серной кислоты — 10 мл)

**Table 1.** Influence of different parameters on the completeness of iodates to iodides conversion (the volume of the test solution is 5 mL, the volume of sulfuric acid is 10 mL)

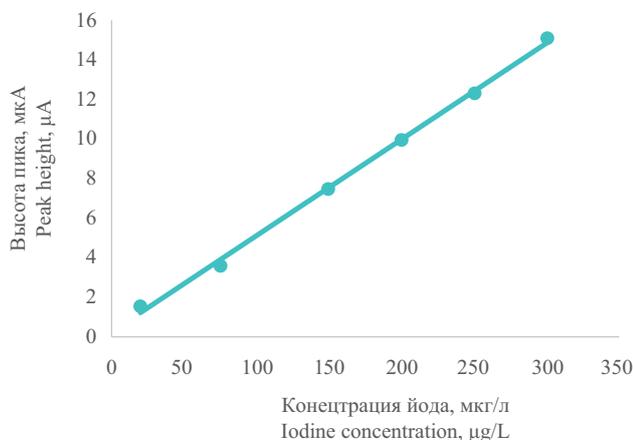
Температура реакции, °C Reaction temperature, °C	Концентрация серной кислоты, М Sulfuric acid concentration, M	Масса цинковой пыли, г Zinc powder mass, g	Время реакции, мин Reaction time, min	Массовая концентрация C(I), мкг/л Mass concentration C(I), mcg/L
Температура реакции / Reaction temperature				
25	0.1	0.5	30	196.2
40	0.1	0.5	30	198.5
80	0.1	0.5	30	207.1
100	0.1	0.5	30	200.2
Концентрация серной кислоты / Sulfuric acid concentration				
80	0.1	0.5	30	205.2
80	0.5	0.5	30	199.1
80	1.0	0.5	30	195.0
80	2.0	0.5	30	184.7
Масса цинка / Zinc mass				
80	0.1	0.5	30	205.2
80	0.1	0.75	30	178.4
80	0.1	1.0	30	179.4
80	0.1	2.0	30	182.4
Время реакции / Reaction time				
80	0.1	0.5	10	181.7
80	0.1	0.5	20	175.7
80	0.1	0.5	30	201.9
80	0.1	0.5	60	172.0



**Рис. 1.** Вольтамперограммы: (а) стандартного раствора с концентрацией йода 200 мкг/л, (б) испытуемого раствора

**Fig. 1.** Voltammograms of: (a) the standard solution with the iodine concentration of 200 µg/L, (b) the test solution

На рис. 2 представлено влияние концентрации йода на аналитический сигнал определяемого элемента.



**Рис. 2.** Зависимость величины катодного тока от концентрации йода

**Fig. 2.** Dependence of the cathode current value on the iodine concentration

Анализ графика, представленного на рис. 2, показал, что зависимость между содержанием йода в анализируемом растворе и силой катодного тока носит линейный характер в области концентрации определяемого элемента от 20 до 300 мкг/л ( $R^2 = 0.9993$ ).

Для исследования правильности использовался метод добавок, который заключался в прибавлении

точного количества стандартного образца калия йодида (в пересчете на йод) в извлечения, разбавленные в 2 раза (для работы в линейной области методики). Открываемость рассчитывалась как отношение экспериментально найденного количества элемента к его теоретическому содержанию. Результаты приведены в табл. 2.

На основе полученных данных сделан вывод о том, что методика позволяет корректно определять аналит в анализируемом растворе, полученном на стадии пробоподготовки (правильность находится в диапазоне от 100 до 105%, коэффициент вариации (при количестве параллельных измерений  $n = 9$ ) составил 0.2%).

Изучение повторяемости заключалось в расчете коэффициента вариации и доверительного интервала по результатам количественного определения валового содержания неорганического йода в слоевищах ламинарии в нескольких повторностях. Результаты представлены в табл. 3.

Результаты, представленные в табл. 3, демонстрируют, что коэффициент вариации результатов количественного определения неорганического йода ( $n = 6$ ) составил 0.9%, а доверительный интервал находится в диапазоне  $\pm 0.01\%$ .

Внутрилабораторная прецизионность была исследована путем количественного определения элемента в шести повторностях в другой день, другим химиком-аналитиком. Данные приведены в табл. 4.

**Таблица 2.** Оценка открываемости содержания йода в пробе ( $h^* = 3.26$  мкг,  $m_{исп}^{**} = 2.21$  мкг)

**Table 2.** Evaluation of the discoverability of the iodine content in the sample ( $h^* = 3.26$  µg,  $m_{test}^{**} = 2.21$  µg)

Введено ( $m$ ), мкг Added ( $m$ ), µg	$h_{доб}$ $h_{add}$	$m + m_{исп}^{**}$ , мкг $m + m_{test}^{**}$ , µg	$h_{теор}$ $h_{theor}$	Найдено, мкг Found, µg	$h_{эксп}$ $h_{exp}$	Открываемость, % Discoverability, %
0.60	1.07	2.81	4.33	2.91	4.23	103.5
0.60	1.02	2.81	4.28	2.91	4.23	103.5
0.60	1.04	2.81	4.30	2.90	4.22	103.3
1.50	2.31	3.71	5.57	3.82	5.49	103.1
1.50	2.27	3.71	5.53	3.83	5.50	103.3
1.50	2.28	3.71	5.54	3.82	5.49	103.1
2.70	3.91	4.91	7.17	5.07	7.20	103.2
2.70	3.93	4.91	7.19	5.07	7.21	103.3
2.70	3.88	4.91	7.14	5.08	7.22	103.5

\* $h$  — аналитический сигнал (высота пика) разбавленного в 2 раза раствора. /  $h$  is an analytical signal (peak height) of the solution diluted to half concentration.

\*\* $m_{исп}$  — содержание определяемого компонента в разбавленном в 2 раза испытуемом растворе. /  $m_{test}$  is the content of the determined component in the test solution diluted to half concentration.

**Таблица 3.** Оценка повторяемости методики определения неорганического йода (количество параллельных измерений  $n = 6$ , доверительная вероятность  $p = 0.95$ ), содержание основного вещества в стандартном образце калия йодида  $P = 99.9\%$ , влажность сырья  $W = 8.80\%$

**Table 3.** Evaluation of the reproducibility of the technique of inorganic iodine determination (the number of parallel measurements  $n = 6$ , confidence level  $p = 0.95$ ), the content of the main substance in the standard sample of potassium iodide  $P = 99.9\%$ , raw material humidity  $W = 8.80\%$

Параметр Parameter	Измерения Measurements					
	1	2	3	4	5	6
$h_1$	6.11	6.10	6.06	6.12	6.18	6.22
$h_2$	6.12	6.16	6.09	6.13	6.16	6.25
$h_3$	6.15	6.14	6.10	6.17	6.15	6.20
Среднее $h$ Average $h$	6.13	6.13	6.08	6.14	6.16	6.20
$X, \%$	1.15	1.15	1.14	1.15	1.16	1.16
$X_{cp}, \%$ $X_{ave}, \%$	1.15					
Стандартное отклонение, $S$ Standard deviation, $S$	0.01					
Стандартное отклонение среднего результата, $S_{\bar{h}}$ Standard deviation of the average result, $S_{\bar{h}}$	0.003					
Коэффициент вариации, $S_{\bar{h}}, \%$ Coefficient of variation, $S_{\bar{h}}, \%$	0.90					
Доверительный интервал, % Confidence interval, %	1.14–1.16					
Результат анализа, % Analysis result, %	1.15 ± 0.01					

**Таблица 4.** Оценка внутрилабораторной прецизионности ИВА-методики определения валового содержания неорганического йода ( $n = 6, p = 0.95$ ),  $P = 99.9\%$ ,  $W = 8.80\%$

**Table 4.** Assessment of intralaboratory precision of the IVA method for determining the gross content of inorganic iodine ( $n = 6, p = 0.95$ ),  $P = 99.9\%$ ,  $W = 8.80\%$

Параметр Parameter	Измерения Measurements					
	1	2	3	4	5	6
$h_1$	5.98	6.02	6.10	6.06	6.20	6.17
$h_2$	5.97	5.98	6.12	6.10	6.15	6.15
$h_3$	6.00	5.97	6.16	6.09	6.19	6.11
Среднее $h$ Average $h$	5.98	5.99	6.13	6.08	6.18	6.14
$X, \%$	1.12	1.12	1.15	1.14	1.16	1.15
$X_{cp}, \%$ $X_{ave}, \%$	1.14					
Стандартное отклонение, $S$ Standard deviation, $S$	0.02					
Стандартное отклонение среднего результата, $S_{\bar{h}}$ Standard deviation of the average result, $S_{\bar{h}}$	0.007					
Коэффициент вариации, $S_{\bar{h}}, \%$ Coefficient of variation, $S_{\bar{h}}, \%$	1.80					
Доверительный интервал, % Confidence interval, %	1.12–1.16					
Результат анализа, % Analysis result, %	1.14 ± 0.02					

Данные табл. 3 и 4 позволили провести сравнение дисперсий средних результатов двух выборок по критериям Фишера и Стьюдента. Вычисленные значения критериев Фишера  $F_{\text{эксп}} = 4.700$  и Стьюдента  $t_{\text{эксп}} = 0.141$  были ниже табличных ( $F_{\text{табл}} = 5.050$ ;  $t_{\text{табл}} = 2.571$ ), что подтверждает принадлежность двух выборок общей генеральной совокупности. Результаты количественного определения неорганического йода с помощью разработанной методики воспроизводимы и показали удовлетворительную внутрилабораторную прецизионность.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований была разработана новая высокочувствительная, селективная, комбинированная ИВА-методика определения неорганического йода в слоевищах ламинарии. В отличие от наиболее часто используемых фармакопейных методик, предлагаемая методика включает в себя чрезвычайно простую пробоподготовку, которая заключается в экстракции неорганического аналита водой и последующем переводе йодатной и йодидной форм йода (наиболее распространенных в талломе ламинарии) в единую аналитическую форму посредством обработки извлечения цинковой пылью в кислой среде. Результаты валидации продемонстрировали, что новая методика характеризуется удовлетворительными метрологическими характеристиками (специфичностью, линейностью, открываемостью, повторяемостью, внутрилабораторной прецизионностью),

соответствует требованиям ГФ РФ XV и может быть рекомендована для использования в контрольно-аналитических лабораториях, занимающихся фармацевтическим контролем качества.

## Вклад авторов

**А.В. Никулин** — планирование и проведение эксперимента, написание и правка основной части статьи, обработка данных и обсуждение результатов.

**Л.Ю. Мартынов** — планирование и проведение части эксперимента, связанной с ИВА, обработка данных, обсуждение результатов.

**Р.С. Габаева** — написание основной части статьи, проведение эксперимента, подготовка рисунков и таблиц, обсуждение результатов.

**М.А. Лазов** — обсуждение и проведение части экспериментальной работы, связанной с получением общего количества йода, правка и форматирование статьи.

## Authors' contributions

**A.V. Nikulin** — planning and conducting the experiments, writing and editing the main section of the article, data processing, and discussion of the results.

**L.Yu. Martynov** — planning and conducting the experiments related to inversion voltammetry, data processing, and discussion of the results.

**R.S. Gabaeva** — writing the main section of the article, conducting the experiments, preparing figures and tables, and discussion of the results.

**M.A. Lazov** — conducting the experimental work related to obtaining the total amount of iodine, and editing and formatting the article.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare no conflicts of interest.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Ahad F., Ganie S.A. Iodine, Iodine metabolism and Iodine deficiency disorders revisited. *Indian J. Endocrinol. Metab.* 2010;14(1):13–17. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21448409>
- Swanson C.A., Pearce E.N. Iodine insufficiency: a global health problem? *Adv. Nutr.* 2013;4(5):533–535. <https://doi.org/10.3945/an.113.004192>
- Haldimann M., Alt A., Blanc A., Blondeau K. Iodine content of food groups. *J. Food Compos. Anal.* 2005;18(6):461–471. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2004.06.003>
- Eftychia G.K., Roupas N.D., Markou K.B. Effect of excess iodine intake on thyroid on human health. *Minerva Med.* 2017;108(2):136–146. <https://doi.org/10.23736/s0026-4806.17.04923-0>
- Kapil U. Health consequences of iodine deficiency. *Sultan Qaboos Univ. Med. J.* 2007;7(3):267–272. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21748117/>
- Thilly C.H., Vanderpas J.B., Bebe N., Ntambue K., Contempre B., Swennen B., Moreno-Reyes R., Bourdoux P., Delange F. Iodine deficiency, other trace elements, and goitrogenic factors in the etiopathogeny of iodine deficiency disorders (IDD). *Biol. Trace Elem. Res.* 1992;32:229–243. <https://doi.org/10.1007/bf02784606>
- Delange F. The role of iodine in brain development. *Proc. Nutr. Soc.* 2000;59(1):75–79. <https://doi.org/10.1017/s0029665100000094>
- Morreale de Escobar G., Obregón M.J., Escobar del Rey F. Role of thyroid hormone during early brain development. *Eur. J. Endocrinol.* 2004;151(3):U25–U37. <https://doi.org/10.1530/eje.0.151u025>
- Zimmermann M.B. Iodine deficiency. *Endocrin. Rev.* 2009;30(4):376–408. <https://doi.org/10.1210/er.2009-0011>
- Lazarus J.H. The importance of iodine in public health. *Environ. Geochem. Health.* 2015;37:605–618. <https://doi.org/10.1007/s10653-015-9681-4>
- Nerhus I., Odland M., Kjelleve M., Midtbø L.K., Markhus M.W., Graff I.E., Lie Ø., Kvestad I., Frøyland L., Dahl L., Øyen J. Iodine status in Norwegian preschool children and associations with dietary iodine sources: the FINS-KIDS study. *Eur. J. Nutr.* 2019;58:2219–2227. <https://doi.org/10.1007/s00394-018-1768-0>
- Müssig K. Iodine-induced toxic effects due to seaweed consumption. *Comprehensive handbook of iodine.* 2009:897–908. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374135-6.00093-5>

13. Smyth P.P.A. Iodine, seaweed, and the thyroid. *Eur. Thyroid J.* 2021;10(2):101–108. <https://doi.org/10.1159/000512971>
14. Martinelango P.K., Tian K., Dasgupta P.K. Perchlorate in seawater: bioconcentration of iodide and perchlorate by various seaweed species. *Anal. Chim. Acta.* 2006;567(1): 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.02.015>
15. Yang M., Her N., Ryu J., Yoon Y. Determination of perchlorate and iodide concentrations in edible seaweeds. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2014;11:565–570. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0263-7>
16. Leblanc C., Colin C., Cosse A., Delage L., La Barre S., Morin P., Fiévet B., Voiseux C., Ambroise Y., Verhaeghe E., Amouroux D., Donard O., Tessier E., Potine P. Iodine transfers in the coastal marine environment: the key role of brown algae and of their vanadium-dependent haloperoxidases. *Biochimie.* 2006;88(11):1773–1785. <https://doi.org/10.1016/j.biochi.2006.09.001>
17. Tinggi U., Schoendorfer N., Davies P.S., Scheelings P., Olszowy H. Determination of iodine in selected foods and diets by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Pure Appl. Chem.* 2011;84(2):291–299. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-11-08-03>
18. Pröfrock D., Prange A. Inductively coupled plasma–mass spectrometry (ICP-MS) for quantitative analysis in environmental and life sciences: a review of challenges, solutions, and trends. *Appl. Spectrosc.* 2012;66(8):843–868. <https://doi.org/10.1366/12-06681>
19. Dyke J.V., Dasgupta P.K., Kirk A.B. Trace iodine quantitation in biological samples by mass spectrometric methods: the optimum internal standard. *Talanta.* 2009;79(2):235–242. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.03.038>
20. Haldimann M., Zimmerli B., Als C., Gerber H. Direct determination of urinary iodine by inductively coupled plasma mass spectrometry using isotope dilution with iodine-129. *Clin. Chem.* 1998;44(4):817–824. <https://doi.org/10.1093/clinchem/44.4.817>
21. Shelor C.P., Dasgupta P.K. Review of analytical methods for the quantification of iodine in complex matrices. *Anal. Chim. Acta.* 2011;702(1):16–36. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.05.039>
22. Bellanger J.R., Tressol J.C., Piel H.P. A semi-automated method for the determination of iodine in plants. *Ann. Rech. Vet.* 1979;10(1):113–118. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/539772/>
23. Fischer P.W., L'abbé M.R. Acid digestion determination of iodine in foods. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1981;64(1):71–74. <https://doi.org/10.1093/jaoac/64.1.71>
24. Fischer P.W., L'Abbé M.R., Giroux A. Colorimetric determination of total iodine in foods by iodide-catalyzed reduction of Ce<sup>+4</sup>. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1986;69(4): 687–689. <https://doi.org/10.1093/jaoac/69.4.687>
25. Sandell E.B., Kolthoff I.M. Micro determination of iodine by a catalytic method. *Microchim. Acta.* 1937;1:9–25. <https://doi.org/10.1007/BF01476194>
26. May W., Wu D., Eastman C., Bourdoux P., Maberly G. Evaluation of automated urinary iodine methods: problems of interfering substances identified. *Clin. Chem.* 1990;36(6): 865–869. <https://doi.org/10.1093/clinchem/36.6.865>
27. Пупышев А.А., Суриков В.Т. *Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов.* Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук; 2006. 237 с.
- [Pupyshev A.A., Surikov V.T. *Mass-spektrometriya s induktivno svyazannoi plazmoi. Obrazovanie ionov (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Formation of Ions).* Yekaterinburg: Ural Otd. Ross. Akad. Nauk; 2006. 237 p. (in Russ.).]
28. Poluzzi V., Cavalchi B., Mazzoli A., Alberini G., Lutman A., Coan P., Ciani I., Trentini P., Ascanelli M., Davoli V. Comparison of two different inductively coupled plasma mass spectrometric procedures and high-performance liquid chromatography with electrochemical detection in the determination of iodine in urine. *J. Anal. At. Spectrom.* 1996;11(9):731–734. <https://doi.org/10.1039/JA9961100731>
29. Santamaria-Fernandez R., Evans P., Wolff-Briche C.S., Hearn R. A high accuracy primary ratio method for the determination of iodine in complex matrices by double isotope dilution using MC-ICPMS and <sup>129</sup>I spike. *J. Anal. At. Spectrom.* 2006;21(4):413–421. <https://doi.org/10.1039/B516767A>
30. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. *Инверсионная вольтамперометрия.* М.: Мир; 1980. 278 с. [Vydra F., Shtulik K., Yulakova E. *Invercionnaya vol'tamperometriya (Inversion Voltammetry).* Moscow: Mir; 1980. 278 p. (in Russ.).]
31. Дерябина В.И., Слепченко Г.Б., Фам К.Н., Кириллова М.Е. *Способ количественного определения йода методом инверсионной вольтамперометрии:* пат. 2459199 РФ. Заявка № 2011112099/28; заявл. 30.03.2011, опубл. 20.08.2012. [Deryabina V.I., Slepchenko G.B., Fam K.N., Kirillova M.E. *Method for quantitative determination of iodine through stripping voltammetry:* RF Pat. 2459199. Publ. 20.08.2012 (in Russ.).]
32. Espada-Bellido E., Bi Z., Salaün P., van den Berg C.M.G. Determination of iodide and total iodine in estuarine waters by cathodic stripping voltammetry using a vibrating silver amalgam microwire electrode. *Talanta.* 2017;174:165–170. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.06.004>
33. Bibi S., Zaman M.I., Niaz A., Tariq M., Khan S.Z., Zulfiqar A., Rahim A., Jan S. Electrocatalytic response of chitosan modified multiwall carbon nanotube paste electrode toward iodide: A facile voltammetric method for determination of iodide in biological sample. *Mater. Chem. Phys.* 2023;294:126984. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126984>
34. Cunha-Silva H., Arcos-Martinez M.J. Cathodic stripping voltammetric determination of iodide using disposable sensors. *Talanta.* 2019;199:262–269. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.02.061>
35. Елупов В.Ю., Денисов В.Л. *Способ получения экстракта ламинарии с повышенным содержанием йода:* пат. 2311043 РФ. Заявка № 2006108165/13; заявл. 16.03.2006, опубл. 27.11.2007. [Elupov V.Yu., Denisov V.L. *Method for production of laminaria extract with increased iodine content:* RF Pat. 2311043. Publ. 27.11.2007 (in Russ.).]
36. Подкорытова А.В. *Морские водоросли – макрофиты и травы.* М.: ВНИРО; 2005. 174 с. [Podkorytova A.V. *Marine algae – macrophytes and herbs.* Moscow: VNIRO; 2005. 174 p. (in Russ.).]

## Об авторах

**Никулин Александр Владимирович**, д.фарм.н., доцент кафедры аналитической химии им. И.П. Алимарина, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: alexander\_sinus@mail.ru. Scopus Author ID 57194137763, SPIN-код РИНЦ 8611-5567, <https://orcid.org/0009-0004-2755-2734>

**Мартынов Леонид Юрьевич**, к.х.н., доцент кафедры аналитической химии им. И.П. Алимарина, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: martynov\_leonid@mail.ru. Scopus Author ID 56084953700, SPIN-код РИНЦ 7339-1203, <https://orcid.org/0000-0001-9861-7890>

**Габаева Рамнат Султановна**, магистрант, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: radima.gabaeva@yandex.ru. <https://orcid.org/0009-0002-7095-1453>

**Лазов Михаил Александрович**, к.х.н., доцент кафедры аналитической химии им. И.П. Алимарина, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: lazov@mirea.ru, lazovm@gmail.com. Scopus Author ID 56466030700, SPIN-код РИНЦ 9661-9280, <https://orcid.org/0000-0001-8578-1683>

## About the authors

**Alexander V. Nikulin**, Dr. Sci.(Pharm.) Associate Professor, I.P. Alimarin Department of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: alexander\_sinus@mail.ru. Scopus Author ID 57194137763, RSCI SPIN-code 8611-5567, <https://orcid.org/0009-0004-2755-2734>

**Leonid Yu. Martynov**, Cand. Sci.(Chem.), Associate Professor, I.P. Alimarin Department of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: martynov\_leonid@mail.ru. Scopus Author ID 56084953700, RSCI SPIN-code 7339-1203, <https://orcid.org/0000-0001-9861-7890>

**Ramnat S. Gabaeva**, Master Student, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: radima.gabaeva@yandex.ru. <https://orcid.org/0009-0002-7095-1453>

**Mikhail A. Lazov**, Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, I.P. Alimarin Department of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: lazov@mirea.ru, lazovm@gmail.com. Scopus Author ID 56466030700, RSCI SPIN-code 9661-9280, <https://orcid.org/0000-0001-8578-1683>

Исправления  
Erratum

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-384-385>



## Исправления к статье «Разработка технологии культивирования клеточной линии, продуцирующей однодоменное антитело, слитое с Fc-фрагментом IgG1 человека»

Д.С. Полянский, Е.И. Рябова, А.А. Деркаев, Н.С. Старков, И.С. Кашапова, Д.В. Щебляков,  
А.П. Карпов, И.Б. Есмагамбетов

*Тонкие химические технологии = Fine Chemical Technologies.* 2024;19(3):240–257

## Erratum to the article “Development of technology for culturing a cell line producing a single-domain antibody fused with the Fc fragment of human IgG1”

D.S. Polyansky, E.I. Ryabova, A.A. Derkaev, N.S. Starkov, I.S. Kashapova, D.V. Shcheblyakov,  
A.P. Karpov, I.B. Esmagambetov

*Tonkie Khimicheskie Tekhnologii = Fine Chemical Technologies.* 2024;19(3):240–257

### ДЛЯ РУССКОЯЗЫЧНОЙ ВЕРСИИ СТАТЬИ

На странице 240 после названия статьи вместо:

Д.М. Полянский

следует читать:

Д.С. Полянский

В нижнем колонтитуле вместо:

Д.М. Полянский

следует читать:

Д.С. Полянский

На странице 241 вместо:

#### Для цитирования

Полянский Д.М., Рябова Е.И., Деркаев А.А., Старков Н.С., Кашапова И.С., Щебляков Д.В., Карпов А.П., Есмагамбетов И.Б. Разработка технологии культивирования клеточной линии, продуцирующей однодоменное антитело, слитое с Fc-фрагментом IgG1 человека. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(3):240–257. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-3-240-257>

следует читать:

#### Для цитирования

Полянский Д.С., Рябова Е.И., Деркаев А.А., Старков Н.С., Кашапова И.С., Щебляков Д.В., Карпов А.П., Есмагамбетов И.Б. Разработка технологии культивирования клеточной линии, продуцирующей однодоменное антитело, слитое с Fc-фрагментом IgG1 человека. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(3):240–257. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-3-240-257>

На страницах 241, 243, 245, 247, 249, 251, 255, 257 в верхних колонтитулах вместо:

Д.М. Полянский и др.

следует читать:

Д.С. Полянский и др.

Оригинальная статья может быть найдена: <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-3-240-257>

## FOR ENGLISH VERSION OF THE ARTICLE

Page 241, after the title of the article instead of:

Д.М. Полянский

should read:

Д.С. Полянский

Page 241, instead of:

#### Для цитирования

Полянский Д.М., Рябова Е.И., Деркаев А.А., Старков Н.С., Кашапова И.С., Щебляков Д.В., Карпов А.П., Есмагамбетов И.Б. Разработка технологии культивирования клеточной линии, продуцирующей однодоменное антитело, слитое с Fc-фрагментом IgG1 человека. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(3):240–257. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-3-240-257>

should read:

#### Для цитирования

Полянский Д.С., Рябова Е.И., Деркаев А.А., Старков Н.С., Кашапова И.С., Щебляков Д.В., Карпов А.П., Есмагамбетов И.Б. Разработка технологии культивирования клеточной линии, продуцирующей однодоменное антитело, слитое с Fc-фрагментом IgG1 человека. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(3):240–257. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-3-240-257>

The original article can be found under <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-3-240-257>

---

Отпечатано в МИРЭА – Российском технологическом университете.

119454, РФ, Москва, пр-т Вернадского, д. 78.

Подписано в печать 29.08.2024.

Формат 60×90/8. Печать цифровая.

Уч.-изд. листов 15.0.

Тираж 100 экз. Заказ № 1521.

Подписку на печатную версию журнала

*Тонкие химические технологии = Fine Chemical Technologies*  
можно оформить через ООО «Агентство «Книга-Сервис»,

[www.akc.ru](http://www.akc.ru).

Подписной индекс: **36924**.

Printed in MIREA – Russian Technological University.

78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.

Signed to print on August 29, 2024.

Format 60×90/8. Digital print.

C.p.l. 15.0.

100 copies. Order no. 1521.

Subscription to the

*Tonkie Khimicheskie Tekhnologii = Fine Chemical Technologies*  
printed version can be made through the *Kniga-Servis* Agency,

[www.akc.ru](http://www.akc.ru).

Subscription index: **36924**.

