

**АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**  
**ANALYTICAL METHODS IN CHEMISTRY  
AND CHEMICAL TECHNOLOGY**

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

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-1-88-98>



УДК 541.64:542.954:547.582

**НАУЧНАЯ СТАТЬЯ**

**Разработка методики количественного анализа целевого  
и побочных продуктов синтеза 1,3-бис(3,4-дицианофенокси)бензола  
методом ВЭЖХ**

**З.Н. Щеколдина<sup>1,@</sup>, А.А. Боголюбов<sup>1</sup>, А.Ю. Захаров<sup>2</sup>, Б.А. Булгаков<sup>1</sup>,  
А.В. Бабкин<sup>1</sup>, А.В. Кепман<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991 Россия

@Автор для переписки, e-mail: z.shchekoldina@gmail.com

**Аннотация**

**Цели.** Для аналитического контроля производства фталонитрильных мономеров, изучения масштабирования технологии их получения и проведения кинетических исследований актуальна задача по разработке способа определения концентрации целевого и побочных продуктов в присутствии реагентов. Наиболее простым и доступным методом количественного анализа рассматриваемых соединений является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), позволяющая также проводить верификацию сырья и контроль качества готовой продукции. Цель данной работы заключалась в разработке методики количественного анализа компонентов реакционной смеси при синтезе 1,3-бис(3,4-дицианофенокси)бензола (ДФБ) методом ВЭЖХ.

**Методы.** Для количественного анализа компонентов реакционной смеси использовали метод ВЭЖХ в обращенно-фазовом режиме.

**Результаты.** Разработана простая и быстрая методика количественного анализа фталонитрильных мономеров и их смесей с реагентами методом ВЭЖХ. По данным исследования конверсии компонентов реакционной смеси сделан вывод о продолжительности реакции и накоплении побочных продуктов.

**Выводы.** Успешная апробация позволяет рекомендовать разработанную методику для применения в аналитической практике. Результаты, полученные при переходе от реакции в колбе к реактору объемом 15 л, характеризуются хорошей сходимостью. Синтез ДФБ успешно масштабируется на оборудование промежуточного масштаба.

**Ключевые слова:** 1,3-бис(3,4-дицианофенокси)бензол, высокоэффективная жидкостная хроматография, количественный анализ, масштабирование, фталонитрильные связующие

**Для цитирования:** Щеколдина З.Н., Боголюбов А.А., Захаров А.Ю., Булгаков Б.А., Бабкин А.В., Кепман А.В. Разработка методики количественного анализа целевого и побочных продуктов синтеза 1,3-бис(3,4-дицианофенокси)-бензола методом ВЭЖХ. *Тонкие химические технологии*. 2021;16(1):88–98. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-1-88-98>

## RESEARCH ARTICLE

## Development of the technique for quality control of 1,3-bis(3,4-dicyanophenoxy)benzene by HPLC

Zinaida N. Shchekoldina<sup>1,\*</sup>, Alexey A. Bogolyubov<sup>1</sup>, Alexander Yu. Zakharov<sup>2</sup>, Boris A. Bulgakov<sup>1</sup>, Alexander V. Babkin<sup>1</sup>, Alexey V. Kepman<sup>1</sup><sup>1</sup>Moscow State University, Moscow, 119991 Russia<sup>2</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

\*Corresponding author, e-mail: z.shchekoldina@gmail.com

**Abstract**

**Objectives.** Determination of target products and byproducts is necessary for the quality control of phthalonitrile monomer synthesis as well as production scaling and performing related kinetic studies. High-performance liquid chromatography (HPLC) is a simple and affordable method for quantitative chemical analysis, which also verifies the quality of raw materials. The objective of this study was to develop an HPLC technique for determining the composition of the reaction mixture in the synthesis of 1,3-bis(3,4-dicyanophenoxy)benzene (DPB).

**Methods.** Reversed-phase HPLC was used to quantitatively analyze the reaction mixture.

**Results.** A simple and rapid method for the quantitative HPLC analysis of phthalonitrile monomers and their mixtures with reagents was developed. Reaction times and the accumulation of byproducts were also studied.

**Conclusions.** The successful performance of the developed technique allows us to recommend it for practical applications. The results obtained for reactors of different sizes have good convergence, and DPB synthesis was successfully scaled up to intermediate scale equipment.

**Keywords:** 1,3-bis(3,4-dicyanophenoxy)benzene, high-performance liquid chromatography, quantitative analysis, scaling up, phthalonitrile resins

**For citation:** Shchekoldina Z.N., Bogolyubov A.A., Zakharov A.Yu., Bulgakov B.A., Babkin A.V., Kepman A.V. Development of the technique for quality control of 1,3-bis(3,4-dicyanophenoxy)benzene by HPLC. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(1):88–98 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-1-88-98>

**ВВЕДЕНИЕ**

Фталонитрилы являются перспективными соединениями для производства высокотеплостойких связующих и полимерных композиционных материалов (ПКМ) на их основе, находящихся широкое применение в различных областях авиационной и космической промышленности. Разработанные на сегодняшний день фталонитрильные матрицы обладают наибольшей термической и термоокислительной стабильностью среди всех известных полимеров [1–7], хорошими механическими характеристиками, низким влагопоглощением и высокой огнестойкостью.

Наряду с легкоплавкими фосфорсодержащими мономерами [8–10] важным компонентом композиций фталонитрильных связующих для ПКМ [11–14] является 1,3-бис(3,4-дицианофеноксид)бензол (ДФБ) (3), получаемый в результате взаимодействия 4-нитрофталонитрила (4НФН) (1) и резорцина (2) [15]. Термические свойства ДФБ и отвержденного полимера

на его основе<sup>1</sup> представлены в табл. 1 [15]. Из данных можно заключить, что реактопласт, полученный из ДФБ, является высокотермостойким полимером.

Синтез ДФБ проводили в среде апротонного диполярного растворителя в присутствии основания (карбоната калия). Схема реакции и структуры побочных продуктов приведены на рис. 1. В качестве побочных продуктов образуются 4-(3-гидроксифеноксид)фталонитрил (ГФФН) (4) и 3,3',4,4'-тетрацианодифениловый эфир (ФН2О) (5).

Для аналитического контроля производства фталонитрильных связующих и проведения кинетических исследований, необходимых для оптимизации

<sup>1</sup> Для отверждения ДФБ использовали 2.4 мол % 1,3-бис(3-аминофеноксид)бензола. Процесс проводили в атмосфере азота при следующем температурном режиме, °С: 250 – 2 ч, 325 – 2 ч, 350 – 4 ч и 375 – 8 ч. [The authors used 2.4 mol % 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene for curing DPB. The process was conducted in a nitrogen atmosphere according to the following temperature regime: 2 h at 250 °C, 2 h at 325 °C, 4 h at 350 °C, and 8 h at 375 °C.]

Таблица 1. Термические характеристики ДФБ и отвержденного полимера на его основе  
 Table 1. Thermal properties of 1,3-bis(3,4-dicyanophenoxy)benzene (DPB) and a DPB-based polymer

Мономер Monomer	Отвержденная матрица Cured matrix		
$T_{пл}^*$ , °C $mp^*$ , °C	$T_{ст}^{**}$ , °C $T_g^{**}$ , °C	$T_{5\%}^{***}$ , N <sub>2</sub> , °C	Коксовый остаток (при 900 °C) Char yield (at 900 °C), N <sub>2</sub> , %
185–190	>400	527	70

\*  $T_{пл}$  (mp) – температура плавления / melting point;

\*\*  $T_{ст}$  ( $T_g$ ) – температура стеклования / glass transition temperature;

\*\*\*  $T_{5\%}$  – температура при потере 5% массы / temperature at 5% mass loss.

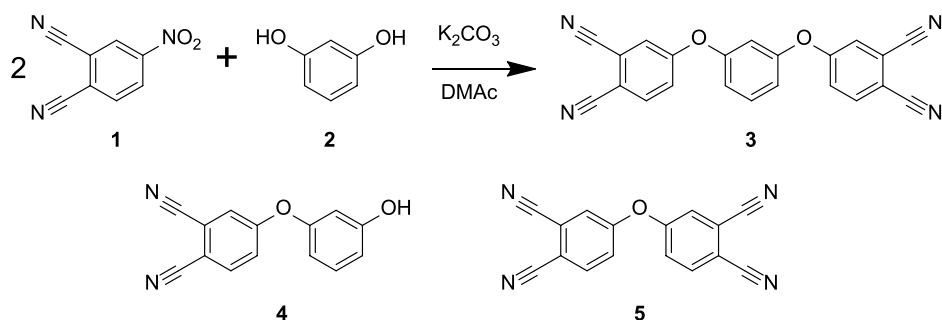


Рис. 1. Схема синтеза ДФБ.

Fig. 1. 1,3-bis(3,4-dicyanophenoxy)benzene synthesis scheme.

технологического процесса, актуальна задача по разработке способа определения концентрации целевого и побочных продуктов в присутствии реагентов. Наиболее простым и доступным методом количественного анализа рассматриваемых соединений является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), позволяющая также проводить верификацию сырья и контроль качества готовой продукции.

Масштабирование технологии получения фталонитрильного мономера ДФБ является важным этапом внедрения высокотермостойких связующих в промышленное производство, для реализации которого также необходимо проведение исследования состава реакционной смеси, позволяющее контролировать технологический процесс.

Цель данной работы – разработка методики количественного анализа целевого и побочных продуктов синтеза ДФБ методом ВЭЖХ для изучения масштабирования реакции с лабораторного объема к оборудованию промежуточного размера.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Оборудование и реактивы

**Оборудование:** жидкостной хроматограф Agilent 1260 Infinity LC с диодно-матричным детектором (Agilent Technologies, США), ультразвуковая (УЗ) ванна.

**Колонка:** Zorbax C18 Eclipse Plus 4.6 × 100 мм, фаза 3.5 мкм (Agilent Technologies).

**Реактивы:** резорцин (99%, Sumitomo Chemical Co., Япония); 4НФН (99.5%, CDH Chemicals, Индия); ацетонитрил (А) (HPLC, «Химмед», Россия) (использовали без дополнительной очистки); вода (В) из системы ультратонкой очистки Werner UP60В предварительно дегазированная.

ДФБ для построения градуировочных графиков получали по методике, описанной в [15] и очищали экстракционной хроматографией (элюент – хлороформ, фаза – силикагель), затем перекристаллизацией из диметилацетамида.

ГФФН для построения градуировочных графиков получали по методике, описанной в [16] и очищали экстракционной хроматографией (элюент – хлороформ, фаза – силикагель).

ФН2О для построения градуировочных графиков получали, как описано в [17], затем очищали перекристаллизацией из диметилацетамида.

### Методика анализа компонентов реакционной смеси методом ВЭЖХ

К навеске исследуемого образца массой  $100 \pm 3$  мг добавляли 10 мл ацетонитрила. Полученную смесь выдерживали в УЗ-ванне в течение 10 мин. Нерастворимые примеси отфильтровывали с помощью шприц-фильтра пористостью 0.45 мкм. В хроматографических виалах к 100 мкл раствора фильтрата добавляли 900 мкл ацетонитрила.

Анализ проводили при следующих параметрах хроматографической системы (табл. 2):

Таблица 2. Параметры хроматографической системы  
Table 2. Parameters of the HPLC system

Параметры хроматографической системы Chromatographic system parameters	Значение Value
Режим элюирования / Elution mode	Изократический / Isocratic
Скорость потока / Flow rate	1.0 мл/мин / 1.0 mL/min
Время анализа / Analysis time	10 мин / 10 min
Состав элюента / Eluent composition	Ацетонитрил–вода / Acetonitrile and water
Соотношение растворителей (ацетонитрил–вода) / Solvent ratio (acetonitrile : water, v:v)	55 : 45
Объем инжектируемой пробы / Injected sample volume	3 мкл / 3 $\mu$ L
Температура колонки / Column temperature	30.0 °C
Рабочие длины волн / Detection wavelengths	258 нм, 276 нм / 258 nm, 276 nm

**Методика синтеза ДФБ в колбе объемом 2 л**

В трехгорлую колбу объемом 2 л, снабженную обратным холодильником и лопастной механической мешалкой, загружали 138.7 г (1.260 моль, 1 экв) резорцина и 836 мл диметилацетамида. Дегазировали при 70 °C и остаточном давлении 20 мбар при 300 об/мин 1 ч, заполняли систему аргоном. К полученному раствору при перемешивании добавляли 382.5 г (2.768 моль, 2.2 экв) порошкообразного карбоната калия, повторяли дегазацию и снова заполняли систему аргоном. Прибавляли в слабом противотоке аргона 436.0 г (2.518 моль, 2 экв) 4НФН. Синтез проводили при температуре 70 °C и постоянном перемешивании в течение 24 ч, отбирая пробы через заданные интервалы времени. Затем реакционную массу выливали при перемешивании в 3010 мл воды и перемешивали 1 ч. Отфильтровывали осадок, промывали его на фильтре 3 × 93 мл горячей водой. Сушили осадок при 80 °C 24 ч. Получили 388.1 г (85%) продукта в виде светло-желтого порошка.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировались на спектрометре Bruker Avance III (Bruker, США) с рабочими частотами 600, 151 МГц, соответственно.

$^1\text{H}$  ЯМР (600 МГц, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm, 7.05–7.24 (м, 3 H), 7.55 (дд,  $J=8.70, 2.17$  Гц, 2 H), 7.60 (т,  $J=7.70$  Гц, 1 H), 7.92 (д,  $J=2.17$  Гц, 2 H), 8.13 (д,  $J=8.70$  Гц, 2 H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (151 МГц, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm, 108.63 (3 C), 112.72 (4 C), 115.35 (4 C), 115.84 (5 C), 116.73 (3 C), 117.41 (7 C), 122.23–123.36 (14 C), 132.25 (4 C), 136.25 (8 C).

Спектры ЯМР целевого продукта соответствуют литературным данным [18].

**Методика синтеза ДФБ в реакторе объемом 15 л**

В стеклянный реактор объемом 15 л загружали 1040.2 г (9.447 моль, 1 экв) резорцина. Добавляли 6240 мл диметилацетамида. Включали перемешивание (120 об/мин) и нагрев на 70 °C. Дегазировали

раствор ~1 ч при остаточном давлении 20 мбар. Заполняли аппарат аргоном.

В слабом противотоке аргона загружали 2872.3 г (20.782 моль, 2.2 экв) сухого порошкообразного карбоната калия. Повторяли дегазацию и снова заполняли систему аргоном при охлаждении до 20 °C. Выключали перемешивание. В слабом противотоке аргона загружали 3271.1 г (18.894 моль, 2 экв) 4НФН за 4–5 приемов при периодическом включении перемешивания. Синтез проводили при температуре 70 °C и постоянном перемешивании в течение 24 ч.<sup>2</sup> Порцию суспензии из реактора выливали в промежуточную емкость, быстро приливали туда же воду, быстро перемешивали шпателем до затвердевания продукта, переносили затем суспензию на нутч-фильтр и фильтровали. Всего требуется 22500 мл воды на 5–6 порций реакционной массы. Нагревали реактор до 100 °C. Ополаскивали его водой порциями при включенной мешалке, перемешивали примерно 10 мин. Этими водами промывали осадок на нутч-фильтре при 95 °C в рубашке фильтра, перенося их через промежуточную емкость и перемешивая осадок на фильтре при каждой промывке; всего требуется 8300 мл воды на 3 промывки. Вещество с нутч-фильтра переносили в лотки и сушили 48 ч при 80 °C. Получили 2909.6 г (82–88%) продукта в виде порошка от светло-желтого до желтого цвета.

**Подготовка пробы реакционной смеси к анализу методом ВЭЖХ**

К пробе реакционной смеси объемом ~3 мл, подкисленной ледяной уксусной кислотой, добавляли дистиллированную воду в соотношении 1.0 : 3.6. Полученную суспензию фильтровали через стеклянный фильтр. В ходе анализа состава реакционной смеси перемешивание вели в течение 54 ч, отбирая пробы через заданные интервалы времени [During composition analysis, the reaction mixture was mixed for 54 h and samples were collected after predetermined periods of time.]

ный фильтр. Осадок промывали дистиллированной водой 3 раза по ~12 мл и высушивали при 80 °С.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Разработка методики анализа компонентов реакционной смеси методом ВЭЖХ

**Определение максимальной рабочей концентрации.** К навескам индивидуальных веществ (резорцин, 4НФН, ГФФН и ДФБ) массой  $100 \pm 3$  мг добавили 10 мл ацетонитрила. Полученные растворы выдерживали в УЗ ванне в течение 10 мин.

Из исходных растворов в хроматографических виалах приготовили модельные смеси с концентрациями каждого компонента 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50 и 1.75 мг/мл.

Хроматографическое разделение проводили в градиентном режиме в соответствии с табл. 3.

Фрагмент полученной хроматограммы, содержащий пики исследуемых веществ, представлен на рис. 2.

На хроматограмме видно, что критическую пару образуют пики соединений 4НФН и ГФФН. Наибольший отклик детектора характерен для ГФФН. В табл. 4 приведены значения высоты пика данного компонента ( $H$ ) в зависимости от его концентрации ( $C$ ) в модельном растворе.

Из данных табл. 4 следует, что максимальная ра-

бочая концентрация с приемлемым откликом детектора составляет 1.25 мг/мл. Дальнейшие испытания проводили при данном содержании компонентов.

Вещество ФН2О отличается низкой растворимостью в ацетонитриле. Для приготовления модельного раствора использовали навеску массой  $10 \pm 3$  мг и 10 мл ацетонитрила. Раствор выдерживали в УЗ ванне в течение 10 мин. При этом достигалось полное растворение компонента.

Содержание ФН2О в целевом продукте не превышает 5%, поэтому за максимальную была принята концентрация 0.10 мг/мл (10% от 1.00 мг/мл).

**Определение рабочих длин волн.** На рис. 3 представлены спектры анализируемых веществ.

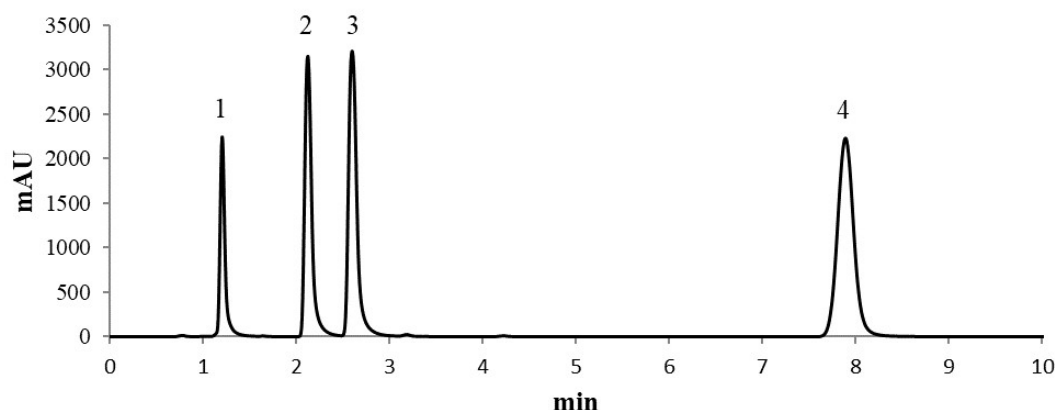
Вещества 4НФН, ГФФН, ДФБ и ФН2О имеют три характеристических максимума поглощения. Наиболее предпочтительно проводить их анализ при длине волны 258 нм. Однако резорцин в данной области спектра обладает значительно меньшим поглощением, а его максимум наблюдается при 276 нм. Поэтому для хроматографического разделения смеси целесообразно использовать две длины волны – 258 и 276 нм.

**Состав элюента.** Для определения оптимального состава элюента проводили анализ в изократическом режиме при соотношениях ацетонитрил–вода 40 : 60, 50 : 50 и 60 : 40.

Выбор изократического режима обусловлен

**Таблица 3.** Режим градиентного разделения для определения максимальной рабочей концентрации  
**Table 3.** Gradient mode for determining the maximum concentration with acceptable detector response

Время, мин Time, min	0–26	26–31	31–34	34–38	38–40
A, %	55	55–98	98	98–55	55

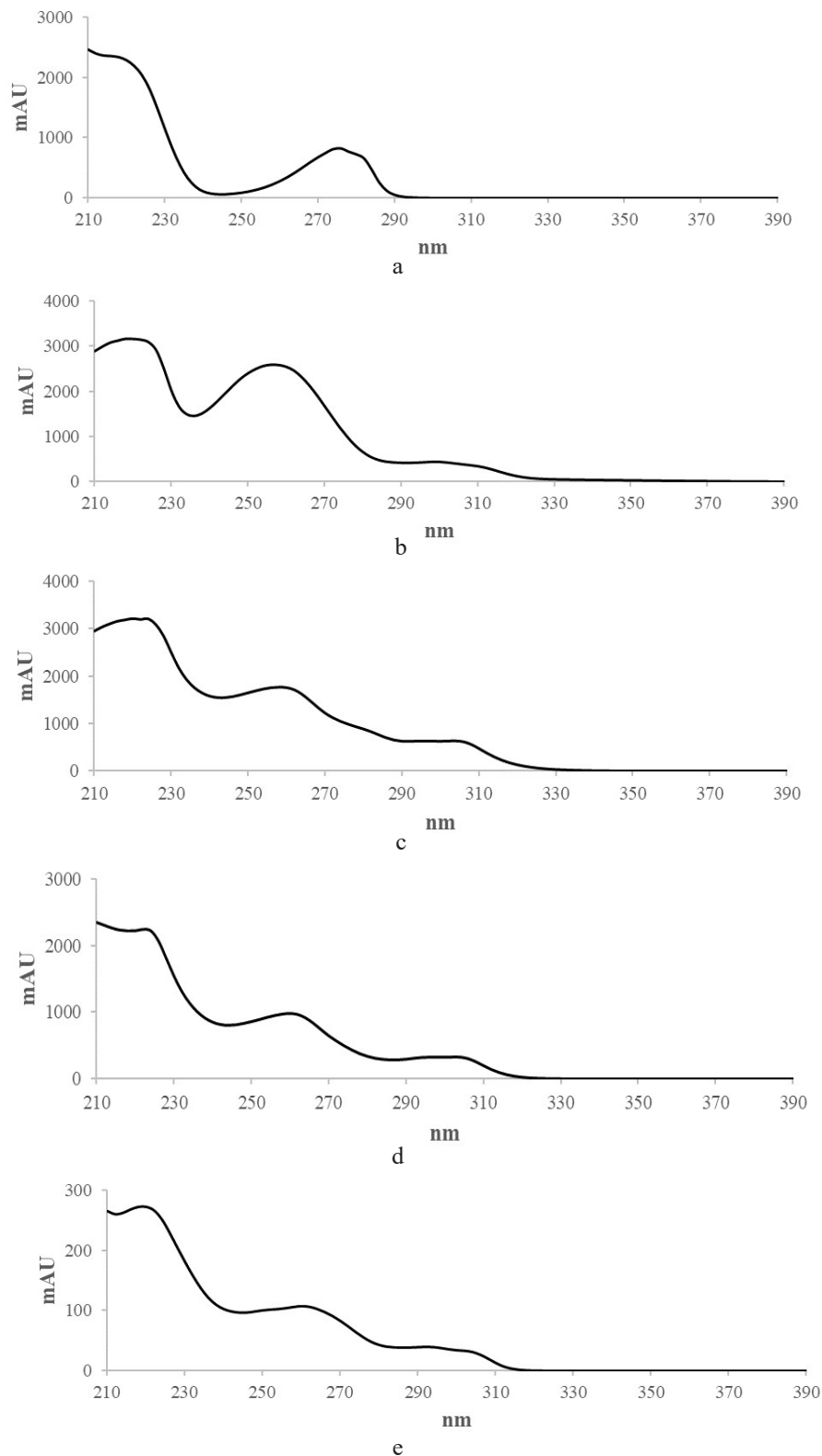


**Рис. 2.** Хроматограмма модельной смеси (224 нм): резорцин (1), 4-нитрофталонитрил (4НФН) (2), 4-(3-гидроксифенокси)фталонитрил (ГФФН) (3), 1,3-бис(3,4-дицианофенокси)бензол (ДФБ) (4).

**Fig. 2.** Chromatogram of the reference solutions at 224 nm: (1) resorcinol, (2) 4-nitrophthalonitrile (4NPN), (3) 4-(3-hydroxyphenoxy)phthalonitrile (HPPN), and (4) 1,3-bis(3,4-dicyanophenoxy)benzene (DBP).

**Таблица 4.** Высота пика вещества ГФФН при различных концентрациях (224 нм)  
**Table 4.** HPPN peak height at different concentrations, signal recorded at 224 nm

<i>H</i> , mAU	1112	2219	2879	3149	3250	3277	3308
<i>C</i> , мг/мл <i>C</i> , mg/mL	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75



**Рис. 3.** Спектры анализируемых веществ: резорцин (а), 4НФН (b), ГФФН (с), ДФБ (d), ФН2О (е).

**Fig. 3.** Absorbance spectra of (a) resorcinol, (b) 4NPN, (c) HPPN, (d) DPB, and (e) 3,3',4,4'-tetracyano diphenyl ether (PN2O).

тем, что данный метод является более стабильным по сравнению с градиентным и позволяет использовать систему рецикла растворителя, которая способствует существенной экономии ацетонитрила.

При составе элюента 40 : 60 пик ДФБ не наблюдался в течение более 40 мин. По истечении этого времени анализ был прерван. При соотношении растворителей 50 : 50 время разделения компонентов смеси составило 15 мин, а при 60 : 40 – 7 мин, однако в последнем случае наблюдалось неудовлетворительное разрешение пиков.

Дальнейший подбор состава элюента проводили в интервале соотношений от 50 : 50 до 60 : 40 с шагом 2. Результаты, полученные для критической пары «4НФН – ГФФН» при длине волны 258 нм, представлены в табл. 5.

Исходя из общего времени хроматографирования и разрешаемости критической пары, в качестве оптимального выбрано соотношение растворителей ацетонитрил–вода 55 : 45. Следует отметить, что хроматограмма, полученная после промывки системы, не имеет пиков разделяемых веществ. На построенном при этом 3D спектре (рис. 4) видно, что изменение поглощения базовой линии обусловлено только вкладом ацетонитрила.

**Определение диапазона линейности градуировочных графиков.** На рис. 5 представлены зависимости интегральной площади пика (Area) от концентрации (C) анализируемых веществ.

На графиках видно, что на всем исследуемом интервале концентраций зависимости носят линейный характер.

**Конверсия реагентов в синтезе ДФБ.** Синтез ДФБ проводили в колбе объемом 2 л и реакторе объемом 15 л (рис. 6).

Содержание компонентов в пробах реакционной смеси определяли методом ВЭЖХ по разработанной

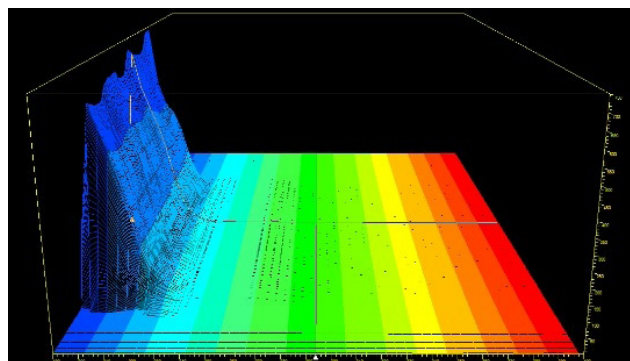


Рис. 4. 3D спектр, построенный при промывке системы.  
Fig. 4. 3D spectrum plotted during column washing.

методике, рассчитывая среднее значение по результатам двух параллельных анализов каждого образца.

Для каждой отобранной пробы находили соотношение мольных долей ( $\alpha$ ) анализируемых компонентов. Масштабирование на 15 л происходило с сохранением условий реакции. Отсчет времени начинали с момента загрузки 4НФН.

На рис. 7 представлены кривые конверсии анализируемых веществ.

Реакция протекает через образование полупродукта ГФФН, взаимодействие которого с 4НФН приводит к получению целевого продукта. Количество ГФФН в пробах постепенно уменьшается, а затем практически не изменяется.

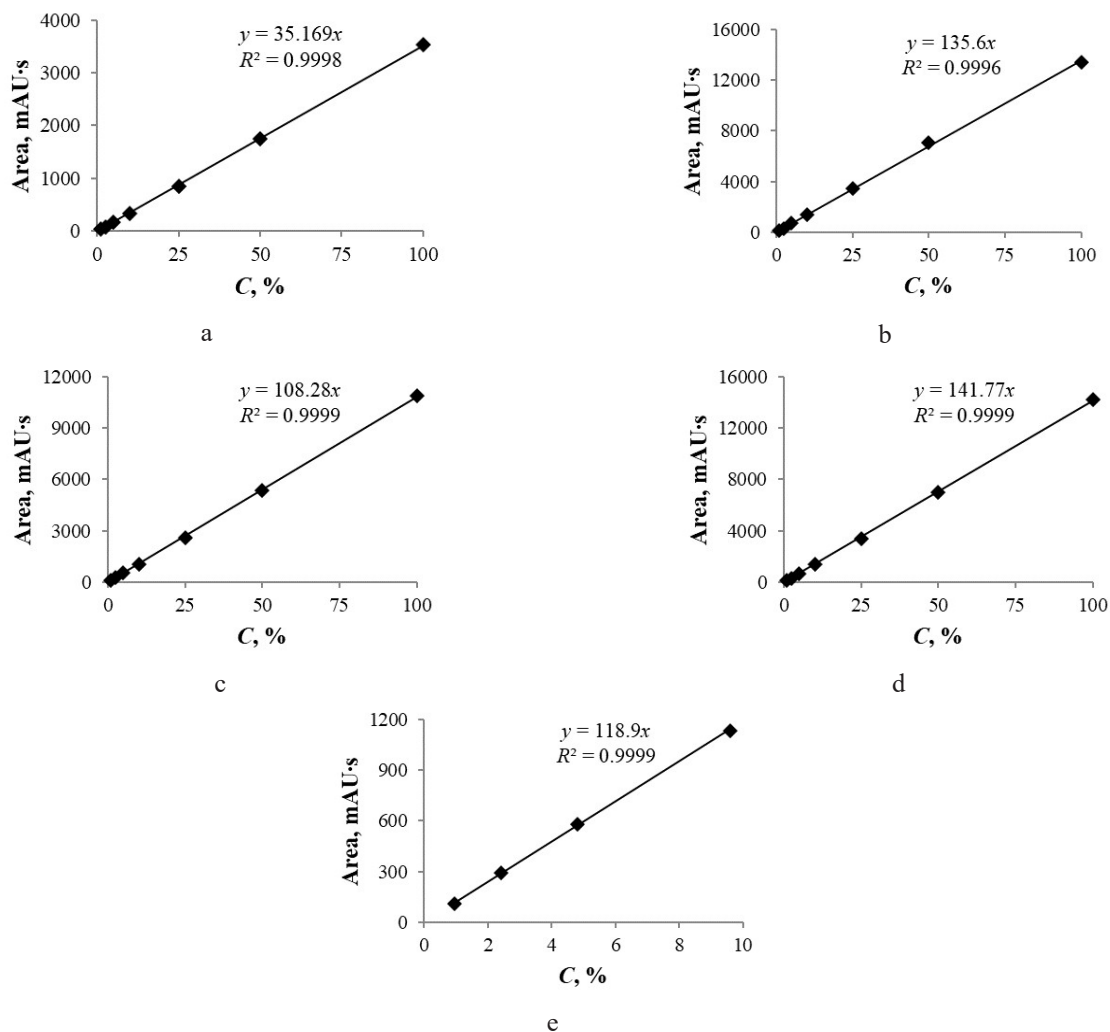
Содержание ДФБ выходит на плато приблизительно через 20 ч от начала реакции, а степень превращения 4НФН достигает максимума примерно за 45.5 ч.

Кроме того, на начальном участке наблюдается резкое увеличение количества ФН2О. Содержание побочного продукта выходит на плато приблизительно через 20 ч после начала реакции.

Данные, полученные для реакции в колбе, согласуются с результатами синтеза в оборудовании

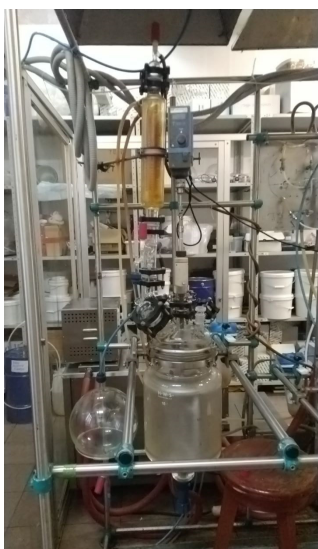
Таблица 5. Хроматографические параметры пика 4НФН в зависимости от состава элюента  
Table 5. Chromatographic parameters of the 4NPN peak at various solvent ratios

А, %	Время анализа, мин Total run time, min	Разрешение относительно пика ГФФН Resolution to HPPN next peak	Симметрия Symmetry	Эффективность колонки Efficiency
50	15	6.20	0.73	6580
52	12	5.18	0.72	6149
54	11	4.38	0.72	5726
55	10	3.88	0.71	5250
56	9	3.66	0.70	5280
58	8	3.01	0.70	5139
60	7	2.51	0.70	4640



**Рис. 5.** Зависимости интегральной площади пика от концентрации анализируемых веществ: резорцин (276 нм) (а), 4НФН (258 нм) (б), ГФФН (258 нм) (с), ДФБ (258 нм) (д), ФН2О (258 нм) (е). C, % соответствует массовой концентрации.

**Fig. 5.** Calibration curves for (a) resorcinol 276 nm, (b) 4NPN 258 nm, (c) HPPN 258 nm, (d) DPB 258 nm, and (e) PN2O 258 nm. C, % corresponds to mass percent.



**Рис. 6.** Реактор объемом 15 л.  
**Fig. 6.** 15-L reactor.

промежуточного масштаба. Таким образом, масштабирование синтеза ДФБ можно проводить с дальнейшим увеличением объема сосуда реактора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данного исследования предложена простой и быстрый способ количественного анализа фталонитрильных мономеров (ГФФН, ДФБ), резорцина, 4НФН, ФН2О и их смесей методом ВЭЖХ в обращенно-фазовом режиме. Методика позволяет работать в широком диапазоне концентраций и определять до 0.5% содержания примесных соединений.

На основании исследования состава реакционной смеси сделан вывод о продолжительности реакции и накоплении побочных продуктов. Результаты, полученные при переходе от реакции в колбе к синтезу в реакторе объемом 15 л, имеют хорошую



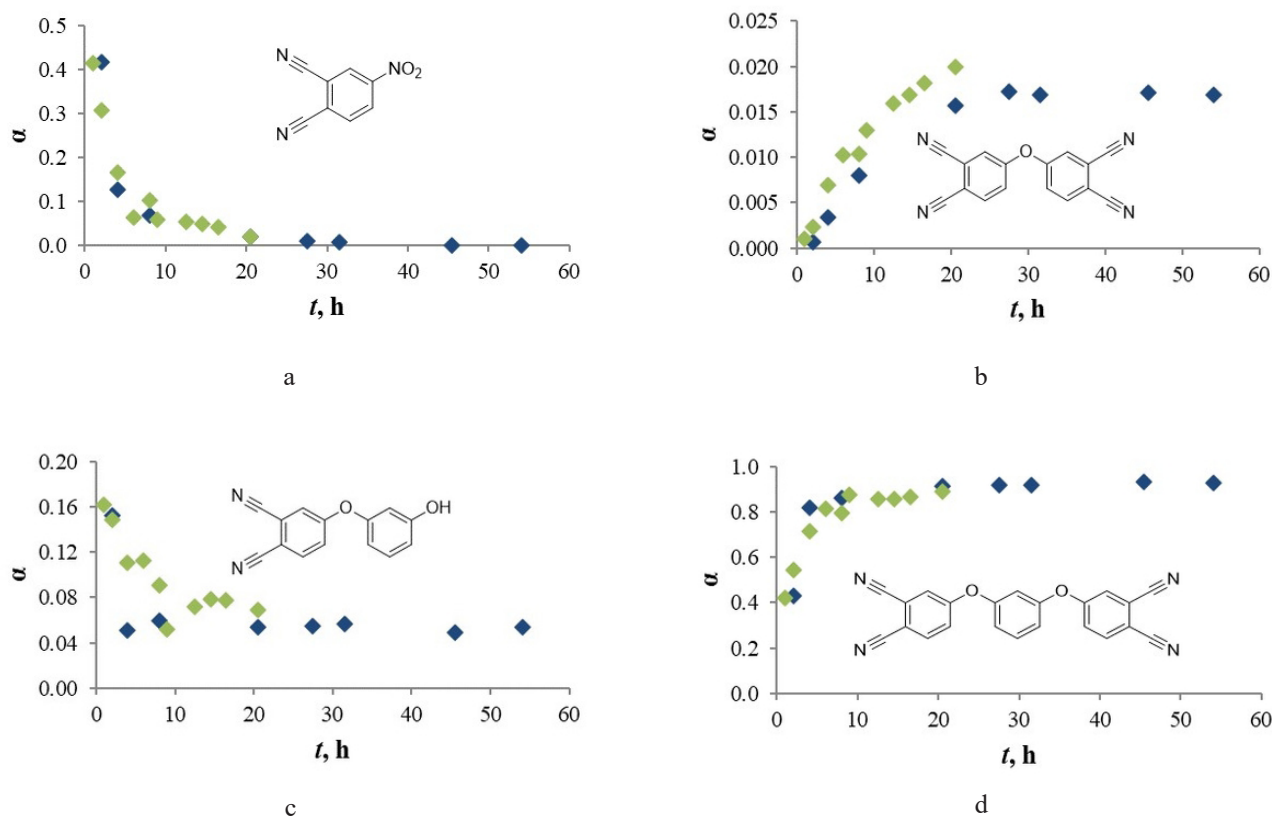


Рис. 7. Конверсия исследуемых веществ в зависимости от времени: 4НФН (а), ФН2О (b), ГФФН (с), ДФБ (d). Зеленым отмечены данные, полученные для синтеза в колбе объемом 2 л, синим – в реакторе объемом 15 л.

Fig. 7. Conversion of (a) 4NPN, (b) PN2O, (c) HPPN, and (d) DPB. Green is the synthesis in a 2-L flask, and blue is the synthesis in a 15-L reactor.

сходимость. Таким образом можно заключить, что синтез фталонитрильного мономера ДФБ успешно масштабируется с лабораторного объема к оборудованию промежуточного масштаба.

### Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова (номер соглашения АААА-А21-121011590086-0).

Исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды».

### Acknowledgments

This work was conducted in the framework of the state assignment of the Chemistry Department of Moscow State University (Agreement No. АААА-А21-121011590086-0).

This research was performed according to the Development Program of the Interdisciplinary Scientific and Educational School of Moscow State University "The future of the planet and global environmental change."

### Вклад авторов

**З.Н. Щеколдина** – проведение синтеза в колбе объемом 2 л, сбор и анализ данных литературы, работа с графическим материалом, оформление рукописи;

**А.А. Боголюбов** – проведение синтеза в реакторе объемом 15 л, сбор и систематизация экспериментальных данных по масштабированию синтеза;

**А.Ю. Захаров** – проведение инструментальных исследований, сбор и систематизация экспериментальных данных по разработке методики анализа методом ВЭЖХ;

**Б.А. Булгаков** – обоснование концепции исследования, планирование основных этапов исследования, анализ экспериментальных данных, формулировка выводов, обобщение результатов исследования, редактирование и переработка рукописи;

**А.В. Бабкин** – обоснование концепции исследования, интерпретация результатов исследования, получение сверхчистых веществ для построения градуировочных графиков, проведение ЯМР-исследований;

**А.В. Кепман** – обоснование концепции исследования, интерпретация результатов исследования, общее руководство научной группой.

### Authors' contribution

**Z.N. Shchekoldina** – synthesis in a 2-L flask, literature data collection and analysis, graphic design, and drafting a manuscript;

**A.A. Bogolyubov** – synthesis in a 15-L reactor and collection and systematization of experimental data on synthesis scaling;

**A.Yu. Zakharov** – instrumental research and collection and systematization of experimental data on the development of HPLC methods;

**B.A. Bulgakov** – substantiation of the research concept, planning of the main stages, experimental data analysis, formulation of conclusions, generalization of research results, and editing and revision of the manuscript;

**A.V. Babkin** – substantiation of the research concept, interpretation of research results, obtaining pure substances for HPLC calibration, and performing NMR;

**A.V. Kepman** – substantiation of the research concept, interpretation of research results, and group leadership.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare no conflicts of interest.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Laskoski M., Neal A., Schear M.B., Keller T.M., Ricks-Laskovski H.L., Saab A.P. Oligomeric aliphatic-aromatic ether containing phthalonitrile resins. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2015;53(18):2186–2191. <https://doi.org/10.1002/pola.27659>

2. Babkin A.V., Zodbinov E.B., Bulgakov B.A., Kepman A.V., Avdeev V.V. Low-melting siloxane-bridged phthalonitriles for heat-resistant matrices. *Eur. Polym. J.* 2015;66:452–457. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.015>

3. Derradji M., Jun W., Wenbin L. *Phthalonitrile resins and composites: properties and applications*. 1st Edition. Elsevier; 2018. 404 p. ISBN: 9780128129661

4. Wang G., Guo Y., Han Y., Li Z., Ding J., Jiang H., Zhou H., Zhao T. Enhanced properties of phthalonitrile resins reinforced by novel phthalonitrile-terminated polyaryl ether nitrile containing fluorene group. *High Perform. Polym. SAGE Publications Ltd.* 2020;32(1):3–11. <https://doi.org/10.1177/0954008319847259>

5. Li Z., Guo Y., Wang G., Xu S., Yan Y., Liu X., Luo Z., Ye L., Zhou H., Zhao T. Preparation and characterization of a self-catalyzed fluorinated novolac-phthalonitrile resin. *Polym. Adv. Technol.* 2018;29(12):2936–2942. <https://doi.org/10.1002/pat.4413>

6. Ren D., Lei Y., Pan H., Yan L., Xu M., Liu X. Design of the phthalonitrile-based composite laminates by improving the interfacial compatibility and their enhanced properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018;135(7):45881. <https://doi.org/10.1002/app.45881>

7. Sastri S.B., Armistead J.P., Keller T.M. Phthalonitrile-carbon fiber composites. *Polym. Compos.* 1996;17(6):816–822. <https://doi.org/10.1002/pc.10674>

8. Bulgakov B.A., Babkin A.V., Dzhevakov P.B., Bogolyubov A.A., Sulimov A.V., Kepman A.V. Low-melting phthalonitrile thermosetting monomers with siloxane- and phosphate bridges. *Eur. Polym. J.* 2016;84:205–217. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.09.013>

9. Yakovlev M.V., Morozov O.S., Afanasieva E.S., Bulgakov B.A., Babkin A.V., Kepman A.V. Tri-functional phthalonitrile monomer as stiffness increasing additive for easy processable high performance resins. *React. Funct. Polym.* 2020;146:104409. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104409>

10. Terekhov V.E., Aleshkevich V.V., Afanasieva E.S., Nechausov S. Bis(4-cyanophenyl) phenyl phosphate as viscosity reducing comonomer for phthalonitrile resins. *React. Funct. Polym.* 2019;139:34–41. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.03.010>

11. Bulgakov B.A., Sulimov A.V., Babkin A.V., Timoshkin I.A., Solopchenko A.V., Kepman A.V. Phthalonitrile-carbon fiber composites produced by vacuum infusion process. *J. Compos. Mater.* 2017;51(30):4157–4164. <https://doi.org/10.1177/0021998317699452>

12. Тимошкин И.А., Аleshkevich В.В., Афанасьева Е.С., Булгаков Б.А., Бабкин А.В., Кепман А.В. Термостойкие углепластики с матрицами на основе сополимера бис-фталонитрилов и бис-бензонитрила. *Высокомолекулярное соед. Серия С.* 2020;62(2):174–185. <https://doi.org/10.31857/S2308114720020156>

[Timoshkin I.A., Aleshkevich V.V., Afanas'eva E.S., Bulgakov B.A., Babkin A.V., Kepman A.V. Heat-Resistant Carbon Fiber Reinforced Plastics Based on a Copolymer of Bisphthalonitriles and Bisbenzonitrile. *Polym. Sci. Ser. C.* 2020;62(2):172–182. <http://doi.org/10.1134/S1811238220020150>

[Original Russian Text: Timoshkin I.A., Aleshkevich V.V., Afanas'eva E.S., Bulgakov B.A., Babkin A.V., Kepman A.V. Heat-Resistant Carbon Fiber Reinforced Plastics Based on a Copolymer of Bisphthalonitriles and Bisbenzonitrile. *Высокомолекулярное соед. Серия С.* 2020;62(2):174–185. (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S2308114720020156>]

13. Bulgakov B.A., Sulimov A.V., Babkin A.V., Afanasiev D.V., Solopchenko A.V., Kepman A.V. et al. Flame-retardant carbon fiber reinforced phthalonitrile composite for high-temperature applications obtained by resin transfer molding. *Mendeleev Commun.* 2017;27(3):257–259. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.05.013>

14. Bulgakov B.A., Belsky K.S., Nechausov S.S., Afanasieva E.S., Babkin A.V., Kepman A.V. Carbon fabric reinforced propargyl ether/phthalonitrile composites produced by vacuum infusion. *Mendeleev Commun.* 2018;28(1):44–46. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.01.014>

15. Keller T.M., Dominguez D.D. High temperature resorcinol-based phthalonitrile polymer. *Polymer.* 2005;46(13):4614–4618. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.03.068>

16. Lyubimtsev A., Vagin S., Syrбу S., Hanack M. Synthesis of Novel Covalently Linked Dimeric Phthalocyanines. *European J. Org. Chem.* 2007;2007(12):2000–2005. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200600733>

17. Ryoichi F., Fumio O. Method for manufacturing 4,4'-oxydiphthalic acid and method for manufacturing 4,4'-oxydiphthalic dianhydride: pat. PCT/JP2012/057040. Japan. 26.09.2013.

18. Chen X., Shan S., Liu J., Quab X., Zhang Q. Synthesis and properties of high temperature phthalonitrile polymers based on *o*, *m*, *p*-dihydroxybenzene isomers. *RSC Adv.* 2015;5(98):80749–80755. <https://doi.org/10.1039/C5RA15321B>

**Об авторах:**

**Щеколдина Зинаида Николаевна**, аспирант кафедры химической технологии и новых материалов Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (119991, Россия, Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1, стр. 11). E-mail: z.shchekoldina@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-6096-8123>

**Боголюбов Алексей Алексеевич**, к.х.н., инженер 1 кат. кафедры химической технологии и новых материалов Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (119991, Россия, Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1, стр. 11). E-mail: astralpyre@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-0193-1750>

**Захаров Александр Юрьевич**, аспирант лаборатории кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, д. 31). E-mail: alexan.zakharov@ya.ru. <https://orcid.org/0000-0003-4893-3857>

**Булгаков Борис Анатольевич**, к.х.н., старший научный сотрудник кафедры химической технологии и новых материалов Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (119991, Россия, Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1, стр. 11). E-mail: bbulgakov@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0001-6208-3962>

**Бабкин Александр Владимирович**, к.х.н., старший научный сотрудник кафедры химической технологии и новых материалов Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (119991, Россия, Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1, стр. 11). E-mail: alexandr.babkin@gmail.com. Scopus Author ID 56258683200, <https://orcid.org/0000-0003-2309-4524>

**Кепман Алексей Валерьевич**, к.х.н., ведущий научный сотрудник кафедры химической технологии и новых материалов Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (119991, Россия, Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1, стр. 11). E-mail: alexkep@inunit.com.

**About the authors:**

**Zinaida N. Shchekoldina**, Postgraduate Student, Department of Chemical Technology and New Materials, Lomonosov Moscow State University (1–11, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia). E-mail: z.shchekoldina@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-6096-8123>

**Alexey A. Bogolyubov**, Cand. Sci. (Chem.), Engineer, Department of Chemical Technology and New Materials, Lomonosov Moscow State University (1–11, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia). E-mail: astralpyre@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-0193-1750>

**Alexander Yu. Zakharov**, Postgraduate Student, Laboratories of Crystal Chemistry and X-Ray Structural Analysis, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (31, Leninsky prospect, Moscow, 119991, Russia). E-mail: alexan.zakharov@ya.ru. <https://orcid.org/0000-0003-4893-3857>

**Boris A. Bulgakov**, Cand. Sci. (Chem.), Senior Science Master, Department of Chemical Technology and New Materials, Lomonosov Moscow State University (1–11, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia). E-mail: bbulgakov@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0001-6208-3962>

**Alexander V. Babkin**, Cand. Sci. (Chem.), Senior Science Master, Department of Chemical Technology and New Materials, Lomonosov Moscow State University (1–11, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia). E-mail: alexandr.babkin@gmail.com. Scopus Author ID 56258683200, <https://orcid.org/0000-0003-2309-4524>

**Alexey V. Kepman**, Cand. Sci. (Chem.), Head Scientist Researcher, Department of Chemical Technology and New Materials, Lomonosov Moscow State University (1–11, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia). E-mail: alexkep@inunit.com.

*Поступила: 17.10.2020; получена после доработки: 03.11.2020; принята к опубликованию: 18.01.2021.*

*The article was submitted: October 17, 2020; approved after reviewing: November 03, 2020; accepted for publication: January 18, 2021.*

---

Отпечатано в МИРЭА – Российском технологическом университете.

119454, РФ, Москва, пр-кт Вернадского, д. 78.

Подписано в печать 26.02.2021.

Формат 60×90/8. Печать цифровая.

Уч.-изд. листов 12.25.

Тираж 100 экз. Заказ № 206.

Цена 1074.50 руб.

---

Printed in MIREA – Russian Technological University.

78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.

Signed to print on February 26, 2021.

Format 60×90/8. Digital print.

C.p.l. 12.25.

100 copies. Order No. 206.

Price: RUR 1074.50.