



Original articles

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3001>

Поступила в редакцию 29.05.2020

Принята к публикации 15.07.2020

Опубликована онлайн 30.09.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК: 544.015.4/.5 +541(64+77)+66.095.262.2

Возможности и особенности спрей технологии в органическом синтезе

© 2020 Е. Н. Федосеева^a, В. Б. Федосеев^{✉,b}

^aНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского» (ННГУ), пр. Гагарина, 23, 603950 Нижний Новгород, Российская Федерация

^bИнститут металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук, ул. Тropicина, 49, 603137. Нижний Новгород, Российская Федерация

Аннотация

Размерные эффекты существенно меняют состояние и физико-химические свойства дисперсных систем. Особенности химических процессов, протекающих в малых (нано-, пико-, фемтолитровых) объемах, важны для технологий получения уникальных материалов. Целью работы явилось экспериментальное подтверждение размерных эффектов при химических процессах в малых объемах и их интерпретация на основе представлений химической термодинамики.

Объектом исследования были реакции органического синтеза, проводимые в ансамблях сидячих капель водных растворов органических соединений, с участием газовой среды. Для наблюдения использовались методы оптической микроскопии с цифровой обработкой изображений. Эксперименты однозначно демонстрируют влияние геометрических параметров (радиус, краевой угол) на кинетику фазовых и химических превращений в полидисперсных ансамблях сидячих капель органических и водно-органических смесей, взаимодействующих с летучими реагентами в газовой среде. Эти особенности проявляются в кинетике изменения размеров капель и морфологии продуктов, полученных при их испарении.

Интерпретация размерных эффектов в рамках равновесной химической термодинамики объясняет смещение химического равновесия и изменение скорости реакции. Описаны равновесные условия, возникающие в каплях разного объема при массообмене с газовой фазой. Утверждается, что важнейшим фактором в процессах органического синтеза с использованием спрей технологий является высокая поверхностная активность органических веществ. Понимание и практическое применение этих особенностей позволяет регулировать скорость реакций, улучшать взаимную растворимость ограниченно смешивающихся реагентов, влиять на состав и свойства конечного продукта.

Ключевые слова: органический синтез в спреях, размерные эффекты, константы химического равновесия, равновесие жидкость-пар, нанореактор.

Источник финансирования: Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИМХ РАН.

Для цитирования: Федосеева Е. Н., Федосеев В. Б. Возможности и особенности спрей технологии в органическом синтезе. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(3): 397–405. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3001>

✉ Федосеев Виктор Борисович, e-mail: vbfedoseev@yandex.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Химические процессы с использованием нанореакторов – это интенсивно развивающееся направление нанотехнологии [1]. Нанореактором можно назвать любую систему, в которой реакционная зона имеет размеры сопоставимые с коллоидными. Чаще всего рассматриваются нанореакторы в мицеллах, образованных ПАВ, липосомах, нанокапсулах, порах наноструктурированных материалов, микроэмульсиях [2–5]. Капли в спрей технологиях в некоторых случаях также рассматриваются в качестве нанореакторов [6, 7]. Причем спрей пиролиз уже применяется как энергоэффективный метод получения наночастиц металлов, оксидов и других соединений [8, 9], используемых при создании функциональных и конструкционных материалов, обладающих особыми свойствами [10, 11]. Пустоты пористых материалов, в объеме которых проводится синтез [12, 13], например, для модификации свойств поверхности пор [14], также следует рассматривать как нанореакторы.

Суммарный объем произведённых с использованием спрей технологии неорганических материалов пока существенно выше, чем органических. При этом в органическом синтезе подобные технологии успешно внедряются в производстве фармацевтических препаратов [15] и полимеров [16, 17], в частности путём фотополимеризации [18, 19], при синтезе частиц с особой морфологией [20]. Эффективность спрей процессов позволяет создавать на их основе зелёные технологии для органического синтеза [21].

На стадии спрея в синтез могут быть оперативно внесены любые летучие реагенты или мономеры. Но перспективность применения микро- и нанореакторов обусловлена, прежде всего, особенностями химического и фазового состава дисперсных фаз, которые в процессе эволюции дисперсных частиц формируются иным путем, не так, как в макроскопических системах. Понимание и практическое применение этих особенностей позволяет повысить скорость реакций, улучшить взаимную растворимость ограниченно смешивающихся реагентов, влиять на состав и свойства конечного продукта [20, 22] и др. Процессы в каплях спрея с органическими компонентами более сложны, чем для неорганических веществ [23]. В этом случае знание закономерностей, взаимосвязи физико-химических свойств компонентов с размерными эффектами, позволяет задействовать большее число управляющих параметров, а значит, и возможностей для получения более широкого круга материалов.

В работах [24–27] показано, что уменьшение размера капель способствует росту растворимости ограничено растворимых компонентов вплоть до термодинамической неустойчивости гетерогенного состояния несмешивающихся компонентов, а высокое пересыщение в мелких каплях более термодинамически устойчиво, чем в крупных. При обратимых химических реакциях ожидаемым следствием является дополнительное влияние объема подобного гетерогенного «реактора» на химическое равновесие. В тривиальном варианте рост растворимости или концентрации раствора одного из реагентов при испарении растворителя смещает равновесие в сторону образования продуктов.

Если компоненты реакции обладают поверхностной активностью, возникают ещё более сложные закономерности. Для таких реагентов энергии Гиббса образования в приповерхностном слое и в объеме различны. Соответственно должны отличаться и константы химического равновесия реакции в объёме и приповерхностном слое, а эффективная константа равновесия становится зависящей от объёмной доли поверхностного слоя. Тогда, согласно уравнению Вант Гоффа, связывающему энергию Гиббса реакции с константами равновесия, поверхностная активность продуктов способствует смещению равновесия в сторону продуктов, а поверхностная активность реагентов равновесную концентрацию продуктов понизит [23]. В общем случае объём, удельная поверхность и радиусы кривизны поверхности капель становятся факторами, регулирующими условия протекания и кинетику химических процессов в капле или ансамбле капель, обменивающихся компонентами через дисперсионную среду.

Как правило, контролировать протекание химических процессов в быстро летящей капле спрея, отдельных каплях концентрированной эмульсии или порах материала практически невозможно. Но описание особенностей химических процессов, протекающих в малых объемах, несомненно, представляет интерес для многих отраслей современной технологии. Поэтому одной из задач данных исследований явилось экспериментальное воспроизведение размерных эффектов для химических превращений в малом объёме на основе визуального наблюдения, и интерпретация этих эффектов на основе представлений химической термодинамики. Ансамбли сидячих капель отчасти позволяют моделировать подобные процессы [23–27].

2. Экспериментальная часть

Реакции проводили как в открытых, так и в частично или полностью закрытых системах. При проведении реакции условия, соответствующие открытой системе, реализовывались наиболее простым способом. Прозрачная подложка с ансамблем капель раствора одного из реагентов, полученным при распылении, помещалась на предметный столик микроскопа. В непосредственной близости от ансамбля капель располагался резервуар с летучими реагентами (или их раствором) либо пропитанная соответствующим раствором фильтровальная бумага. Закрытые и частично закрытые условия были реализованы более сложным способом. Использованная в этих опытах установка показана на схеме (рис. 1). Ансамбль капель находился на нижней поверхности предметного стекла 2, лежащего на опорах 3. Под ним на подвижном предметном стекле 5 размещался раствор летучего реагента 4. Выбор формы опор 3 позволяет частично или полностью ограничивать массообмен с окружающей средой. Такая конструкция позволяла регулировать присутствие в системе летучих реагентов и растворителя, а также контролировать скорость их испарения во внешнюю среду или переконденсации между каплями и резервуаром.

Раствор субстрата на подложку наносили с помощью кнопочного распылителя. В качестве подложек использовали стекло, обработанное хромовой смесью и промытое дистиллированной водой, или лавсан. Часть предметных стекол была обработана хлорсиланом для повышения гидрофобности.

Описанные микроскопические наблюдения можно выполнить с использованием любого микроскопа, имеющего цифровой интерфейс. В этой работе применялись микроскопы МБС-10 с камерой окуляром DEM-200, Dino-Lite AM451 и Levenhuk D670T. Для устранения теплового влияния подсветки использовали светодиодный осветитель и зеркала. Эволюцию ансамбля капель в ходе реакции фиксировали в формате видеофайлов либо в виде серии изображений. Использовали два способа наблюдения: 1) проводили непрерывную съемку под микроскопом двух непосредственно взаимодействующих растворов; 2) проводили реакцию в камере в течение определенного времени, после чего подложку с каплями помещали на предметный столик микроскопа и фиксировали процесс их испарения с открытой подложки. В этом случае в качестве холостого опыта подложку с реаген-

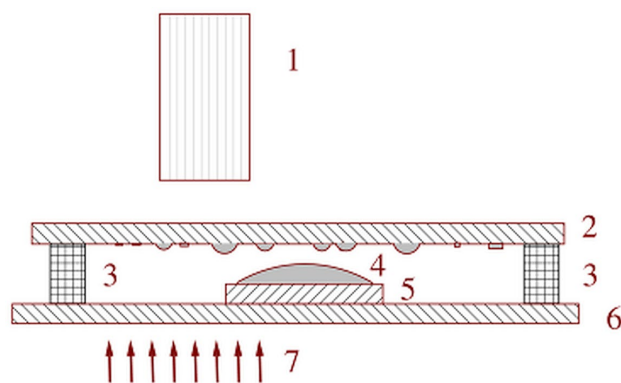


Рис. 1. Схема установки. 1 – объектив микроскопа, 2 – предметное стекло с нанесенными методом распыления каплями, 3 – опора, 4 – растворитель, 5 – стеклянный резервуар для летучих реагентов, 6 – прозрачное основание, перемещаемое объектоводителем микроскопа, 7 – нижняя подсветка

том выдерживали такое же время над дистиллированной водой.

Эксперименты проводили при комнатных условиях (влажность 25–45 %, температура 20–24 °С). Для удобства наблюдений использовали средне- или слабokonцентрированные растворы, что позволяло увеличить время созревания ансамбля капель до начала кристаллизации.

Все использованные реактивы имели квалификацию х.ч.

3. Результаты и обсуждение

В [24] при описании фазовых превращений в малом объеме было показано, что микроскопия является удобным инструментом для экспериментальной проверки результатов термодинамического моделирования. Разработанная методика позволила обнаружить и впервые наблюдать в испаряющихся каплях растворов два необычных эффекта: осциллирующие фазовые превращения кристалл – раствор, а также неоствальдовское поведение ансамбля капель раствора, при котором время жизни крупных капель в гомогенном состоянии оказывается меньше, чем мелких [24, 25].

Доказать предсказанное в рамках формальной кинетики и химической термодинамики влияние размерных эффектов на динамику протекания реакции также возможно, используя ансамбли капель разного размера. Поиск этих закономерностей стал одной из основных задач экспериментальных наблюдений.

Для наблюдений были выбраны простые известные реакции с участием летучих компонентов. Это позволяет разделить взаимодействующую

шие компоненты в пространстве так, что один или оба реагента могут поглощаться каплей раствора из паровой фазы. В этом случае скорость растворения реагента и его концентрация в каплях разного объема, а значит и скорость реакции, должны зависеть от кривизны поверхности капли. В большинстве случаев наиболее чувствительными к размерным эффектам критериями протекания процесса оказались морфология образующейся фазы и скорости испарения капель.

Рассмотрим некоторые варианты.

Примером взаимодействия двух летучих реагентов является реакция образования гексаметилентетрамина (уротропина) при взаимодействии формальдегида с аммиаком $6\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. При распылении растворов любого из реагентов капли с открытой поверхности испаряются достаточно быстро и полностью. Если же подложку с распыленным на неё раствором формальдегида кратковременно (до минуты или более) выдержать над резервуаром с раствором аммиака, то при испарении капель происходит выпадение кристаллов (рис. 2), что однозначно свидетельствует об образовании уротропина. Причем в эксперименте воспроизводился размерный эффект, описанный в [23]: на свободной от испаряющихся капель поверхности наблюдалось возникновение множества вторичных капель. Из рис. 2в видно, что реакция протекает как в исходных, так и во вновь образовавшихся каплях. Рис. 2б демонстрирует, что кристаллизация происходит сначала в крупных каплях. Так проявляет себя другой размерный эффект, описанный нами ранее [24, 28], – неоствальдовское поведение, связанное с тем, что в мелких каплях может достигаться существенно большее пересыщение раствора.

Похожим примером является образование кристаллов при взаимодействии ансамбля ка-

пель раствора пероксида водорода с парами ацетона.

Взаимодействие капель водного раствора уротропина с йодом является примером реакции малолетучего субстрата с парами летучего реагента. В реакции уротропина с йодом образуются комплексные соединения (клатраты). Ансамбль капель водного раствора уротропина на стеклянной подложке выдерживали над спиртовым раствором йода, после чего фиксировали структуры, образовавшиеся при испарении капель. В этом случае были видны существенные различия морфологии и цвета кристаллов уротропина, растущих из раствора, до и после взаимодействия с парами йода. Следует отметить, что существенно отличается и морфология кристаллов уротропина, растущих из капель водного и спиртового раствора, что было учтено при наблюдениях.

Пример взаимодействия раствора нелетучего реагента с летучим представлен также реакцией глицина с формальдегидом. В этом случае взаимодействие капель раствора глицина с парами формальдегида проявляется в существенном снижении скорости испарения. Капли водного раствора глицина на открытой стеклянной подложке после распыления испаряются и кристаллизуются (при $t = 22 \pm 1$ °C, влажность 40–53 %) в течение нескольких минут (рис. 3а) в последовательности, воспроизводящей неоствальдовское поведение. При тех же условиях после контакта с парами формальдегида кристаллизация не происходит, а на поверхности самых крупных капель появляется пленка (рис. 3б). Можно предположить, что результатом взаимодействия стала тримеризация или полимеризация N-метиленглицина [29, с. 334].

Эксперименты с водными растворами резорцина, взаимодействующими с формальдегидом, оказались наиболее наглядными, а ин-

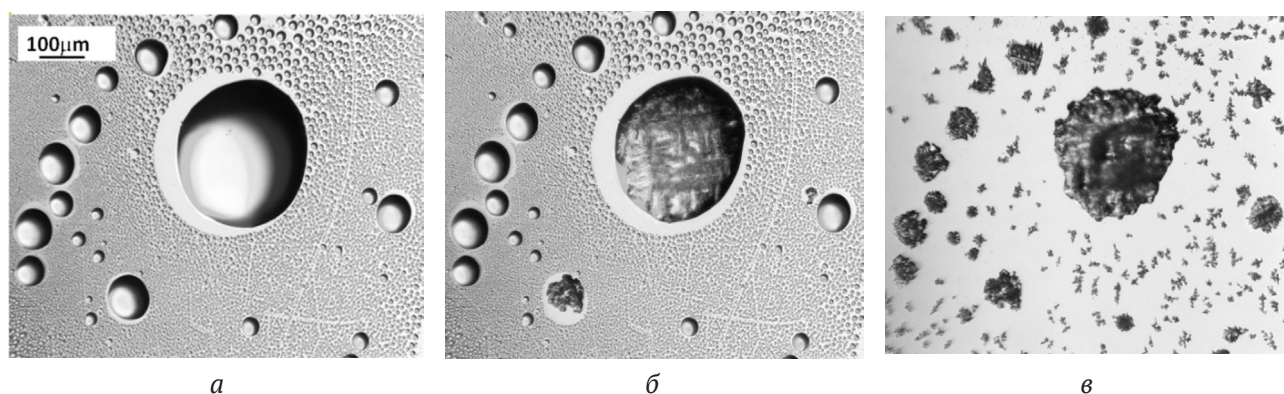


Рис. 2. Последовательность состояний капель раствора формальдегида, выдержанного в парах аммиака, при их испарении (гидрофобизированная подложка)

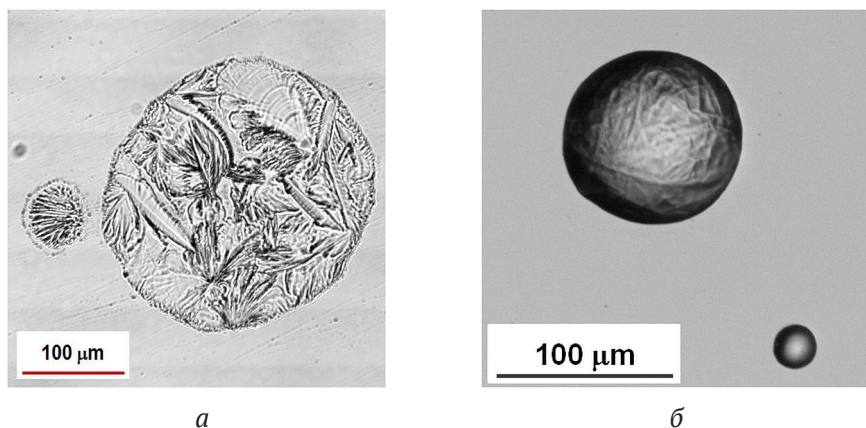


Рис. 3. Кристаллы глицина (а), поверхность капли после реакции с формальдегидом (б)

терпретация полученных изображений однозначна (рис. 4). Критерием протекания процесса была морфология структур, образующихся на подложке после испарения капель, и скорость испарения. В каплях исходного раствора резорцина на подложке кристаллизация с образованием сростков игольчатых склонных к выветриванию кристаллов происходит только при принудительной сушке потоком теплого воздуха (рис. 4а). Продуктом реакции является аморфный полимер – резорцинформальдегидная смола.

В серии опытов распылённый на предметное стекло водный раствор резорцина контактировал с парами формальдегида от 15 секунд до 30 минут. Для малых времен взаимодействия самые мелкие капли при испарении дают аморфную пленку (рис. 4б), а в каплях среднего и крупного размера формируются характерные игольчатые кристаллы. При увеличении времени реакции пленочные структуры остаются и при

высыхании более крупных капель. После десятиминутного воздействия игольчатые кристаллы не обнаруживаются. Отметим, что кристаллы резорцина полностью возгонялись со стекла через несколько суток, тогда как структуры, образовавшиеся в результате реакции, при длительном наблюдении оставались неизменными.

Актуальным примером обратимой реакции является реакция поликонденсации молочной кислоты. Удаление из реакционной смеси одного из продуктов реакции смещает равновесие в сторону образования полимера, поэтому в технологии производства полилактида из молочной кислоты процесс удаления воды является ключевым. Задача осложнена возрастанием вязкости реакционной смеси, затрудняющим тепло и массообмен, что вызывает локальные перегревы, приводящие к реакциям осмоления и другим нежелательным превращениям. Условия тепло- и массообмена в спрее позволяют весьма эффективно поддерживать концентрацию и темпе-

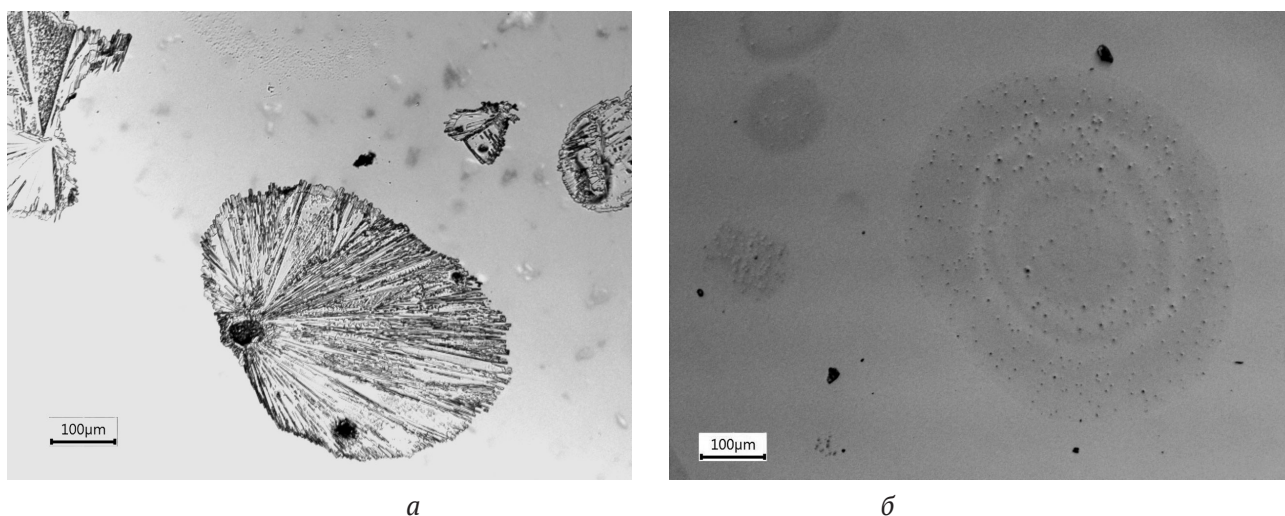


Рис. 4. Кристаллы, образовавшиеся из капель водного раствора резорцина при принудительном высушивании (а); плёнка, полученная из этого раствора после обработки парами формальдегида (10 % CH_2O) (б)

ратуру реакционной смеси на протяжении всего процесса. Наблюдения показали, что в полученных распылением каплях водного раствора молочной кислоты при комнатной температуре образуется твёрдый нерастворимый при нанесении на предметное стекло воды продукт. Это позволяет утверждать, что лактид или олиголактид в спрее образуется без дополнительных воздействий (нагрев, вакуумирование) и вспомогательных реагентов (растворителей, катализаторов), которые используются в существующих технологиях.

Приведённые эксперименты позволяют наблюдать различия при протекании реакции в «микрореакторах» разного объема. Предлагаемая ниже интерпретация объясняет термодинамическую природу этих размерных эффектов.

3.1. Термодинамическая интерпретация

Термодинамический подход к рассмотрению особенностей протекания химических процессов в наноразмерных системах достаточно распространён и эффективен [30].

В случае спрея существование капель многокомпонентного раствора в парах летучих компонентов определяется равенством химических потенциалов компонентов в газовой и конденсированных фазах. Для идеальных растворов это условие преобразуется в уравнения Кельвина, Оствальда–Фрейндлиха и закон Рауля. В обобщённом виде их можно представить как

$$P_k(r, x_k) = P_{0,k} x_k \exp\left(\frac{2\sigma V_k}{rRT}\right) = P_{ex,k}, \quad (1)$$

$$P_k(r, L_k) = P_{0,k} x_{k,sat} \exp\left(\frac{4\sigma_{SL} V_1}{L RT}\right) \exp\left(\frac{2\sigma V_k}{rRT}\right) = P_{ex,k}, \quad (2)$$

где σ – поверхностное натяжение, V_k – мольный объём компонента, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, $P_{0,k}$ – давление насыщенного пара над плоской поверхностью чистого компонента k , $x_{k,sat}$ – концентрация насыщенного раствора компонента, образующего кристалл, L – размер кристалла, σ_{SL} – поверхностная энергия границы раствор – кристалл. Неидеальность раствора можно учесть дополнением соотношений (1) и (2) коэффициентами активности $\gamma_k(x_i)$ с использованием соответствующих моделей реального раствора и зависимостью поверхностного натяжения от состава $\sigma(x_i)$ [25].

Уравнение (1) описывает равновесное парциальное давление не входящих в состав кристалла компонентов. Уравнение (2) описывает

равновесное парциальное давление компонента, образующего кристалл. Если все входящие в состав капли компоненты являются летучими, выполняется тождество

$$\sum x_k = \sum \frac{P_{ex,k}}{P_{0,k}} \exp\left(-\frac{2\sigma V_k}{r RT}\right) = 1, \quad (3)$$

однозначно [27] определяющее радиус капли. Присутствие нелетучих компонентов (помечены индексом c) меняет его вид

$$\sum \frac{P_{ex,k}}{P_{0,k}} \exp\left(-\frac{2\sigma V_k}{r RT}\right) + \sum x_c(r) = 1. \quad (4)$$

При обратимых химических превращениях соотношения (1)–(4) дополняются константами химического равновесия и описывают связь между равновесным составом, парциальными давлениями компонентов во внешней среде, радиусом капли, размером кристалла. В случае необратимых реакций радиус капли меняется во времени, становясь функцией степени превращения.

Рассмотрим размерный эффект на примере реакции



протекающей в летучем растворителе.

Опишем некоторые варианты равновесного состояния для этой реакции:

1. Все компоненты летучи, их давление во внешней среде $P_{ex,k}$ определено внешними источниками. Константа равновесия K_x реакции (5) для капли описывается выражением

$$K_x = \frac{x_c}{x_A x_B} = \frac{P_{0,A} P_{0,B}}{P_{0,C}} \frac{P_{ex,C}}{P_{ex,A} P_{ex,B}} \exp\left(-\frac{2\sigma(V_C - V_B - V_A)}{rRT}\right). \quad (6)$$

Эта оценка пренебрегает зависимостью поверхностного натяжения от состава $\sigma(x_i)$. Условие $\frac{4}{3}\pi r^3 = n_0 V_0 + n_A V_A + n_B V_B + n_C V_C$ связывает радиус капли с количеством растворителя n_0 , реагентов n_A , n_B и продукта n_C в капле. Радиус капли и константа равновесия однозначно определяются тождеством (3), а парциальное давление растворителя влияет на равновесный состав. Согласно (6) при малом объеме равновесие смещается в сторону образования продукта, если реакция идёт с уменьшением объёма ($V_C - V_B - V_A < 0$).

2. Все компоненты кроме растворителя нелетучи, давление растворителя $P_{ex,0}$ в системе постоянно. Константа равновесия имеет вид

$$K_x = \frac{x_C}{x_A x_B} = \frac{n_C (n_{0A} + n_{0B} - 2n_C + n_0)}{(n_{0A} - n_C)(n_{0B} - n_C)}, \quad (7)$$

здесь n_k – число молей компонентов. Для нелетучих компонентов при реакции (5) использованы условия сохранения вещества $n_A + n_C = n_{0A}$, $n_B + n_C = n_{0B}$, n_{0A} и n_{0B} – исходное число молей реагентов А и В в капле.

Подстановка (1) даёт

$$K(r) = \frac{n_C n_0}{(n_{0A} - n_C)(n_{0B} - n_C)} \frac{P_{ex,0}}{P_0} \exp\left(\frac{2\sigma V_0}{rRT}\right). \quad (8)$$

Условие связывает радиус капли и количество растворителя, с учетом тождества (4) константа равновесия и радиус являются функцией давления растворителя и исходного состава капли. В этом случае радиус капли в процессе достижения химического равновесия будет уменьшаться (снижение числа молей нелетучих компонентов сопровождается испарением растворителя и летучих компонентов). Другой кинетический эффект связан с тем, что при распылении сильно разбавленных реакционных смесей происходит быстрое испарение растворителя, повышающее концентрацию реагентов и ускоряющее реакцию. При этом для обратимых реакций рост концентрации реагентов смещает равновесие в сторону выхода продукта.

Варьируя летучесть и нелетучесть продуктов, реагентов или растворителя можно проанализировать различные варианты реакции (5). При этом в общем случае равновесный состав и радиус капель определяются парциальными давлениями летучих компонентов.

Термодинамическая модель (1)–(8) объясняет размерные эффекты при химических превращениях в дисперсных системах с газовой дисперсионной средой. Она использует ряд существенных приближений, отказ от которых позволяет рассматривать более сложные закономерности поведения реакционных смесей в малом объёме. Включение в (1)–(4) коэффициентов активности позволяет использовать различные уравнения состояния реальных растворов. Сопоставление результатов, полученных с использованием представлений идеального и реального растворов, описано в работе [23]. Зависимость поверхностного натяжения от состава раствора ($\sigma = \sigma(x)$) дополнительно влияет на состояние дисперсной фазы. Взаимодействие с межфазной поверхностью меняет химические потенциалы компонентов и, соответственно, энергию Гиббса реакции в приповерхностном слое. При этом

эффективная константа равновесия становится функцией объёмной доли приповерхностного слоя и удельной поверхности, усложняя взаимосвязь (8) между составом пара, радиусом капель спрея и содержанием продукта. Характерная для большинства органических соединений высокая поверхностная активность позволяет весьма заметно влиять на степени превращения в дисперсной фазе [23], что позволяет ожидать высокой эффективности спрей технологий при органическом синтезе.

Не менее актуальны для химических процессов размерные эффекты при фазовых превращениях [26]. Это влияние смоделировано в работе [31]. В этом случае протекание химических процессов определяется перераспределением компонентов между сосуществующими конденсированными фазами. Рост растворимости и увеличение области гомогенности создают условия синтеза веществ, которые практически нереализуемы в макроскопических системах с малорастворимыми реагентами и могут влиять на кинетику химических реакций, существенно повышая скорость процессов.

4. Выводы

Эксперименты, демонстрирующие химические взаимодействия в дисперсных системах с газовой дисперсионной средой, подтверждают существование размерных эффектов, которые наиболее отчётливо проявляются при наблюдении кинетики испарения полидисперсных ансамблей капель и морфологии образующихся в результате твёрдых продуктов. Термодинамическая интерпретация этих эффектов для обратимых химических процессов описывает взаимосвязь между равновесным химическим составом дисперсной фазы и составом газовой среды. Размерная зависимость констант химического равновесия (6)–(8) показывает, что переход к микро- и наноразмерным реакторам позволяет существенно менять выход продукта и кинетику его образования. Большая удельная поверхность при малом реакционном объёме обеспечивает быстрый межфазный массо- и теплообмен, стабилизирующие концентрации реагентов и температуру процессов. Существенно дополнить размерные закономерности при химических процессах может учёт эффекта формы [32, 33], имеющий те же термодинамические основы. Описанные закономерности позволяют использовать дополнительные факторы, расширяющие возможности спрей- и золь-гель технологий в химическом синтезе новых материалов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Третьяков Ю. Д., Лукашин А. В., Елисеев А. А. Синтез функциональных нанокмполитов на основе твердофазных нанореакторов. *Успехи химии*. 2004;73(9): 974–98. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9083418>
2. *Nanoreactor Engineering for Life Sciences and Medicine*. Ostafin A., Landfester K. (eds.). AR Tech house; 2009. 283 p.
3. Chen C., Chen Z., Zeng X., Fang X., Zhang Z. Fabrication and characterization of nanocapsules containing n-dodecanol by miniemulsion polymerization using interfacial redox initiation. *Colloid Polym Sci*. 2012;290(4): 307–314. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-011-2545-2>
4. Vriezema D. M., Garcia P. M. L., Sancho Oltra N., Hatzakis N. S., Kuiper S. M., Nolte R. J. M., et al. Positional assembly of enzymes in polymersome nanoreactors for cascade reactions. *Angew Chemie Int Ed*. 2007;46(39): 7378–7382. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200701125>
5. Wheeler A. Reaction rates and selectivity in catalyst pores. *Advances in Catalysis*. 1951;3: 249–327. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60109-1](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60109-1)
6. Жукалин Д. А. Капельный реактор в нанотехнологиях. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;20(1): 66–74. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/478>
7. Jambovane S. R., Nune S. K., Kelly R. T., McGrail B. P., Wang Z., Nandasiri M. I., et al. Continuous, one-pot synthesis and post-synthetic modification of nanoMOFs using droplet nanoreactors. *Sci. Rep*. 2016;6: 36657–9. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep36657>
8. Пенязьков О. Г., Саверченко В. И., Фисенко С. П. Особенности низкотемпературного синтеза наночастиц при испарении фемтолитровых капель раствора при пониженном давлении. *Инженерно-физический журнал*. 2014;87(4): 772–777. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21730929>
9. Jaworski R., Pawlowski L., Pierlot C., Roudet F., Kozerski S., Petit F. Recent developments in suspension plasma sprayed titanium oxide and hydroxyapatite coatings. *J. Therm. Spray. Technol*. 2010;19(1–2): 240–247. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11666-009-9425-z>
10. Al-Hamdani K. S., Murray J. W., Hussain T., Clare A. T. Heat-treatment and mechanical properties of cold-sprayed high strength Al alloys from satellited feedstocks. *Surf. Coatings. Technol*. 2019;374: 21–31. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surcoat.2019.05.043>
11. Mesquita R. A., Barbosa C. A. High-speed steels produced by conventional casting, spray forming and powder metallurgy. *Mater. Sci. Forum*. 2005;498–499: 244–50. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.498-499.244>
12. Бронштейн Л. М., Сидоров С. Н., Валецкий П. М. Наноструктурированные полимерные системы как нанореакторы для формирования наночастиц. *Успехи химии*. 2004;73(5): 542–558. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9083399>
13. Zheng X., Lv Y., Kuang Q., Zhu Z., Long X., Yang S. Close-packed colloidal SiO₂ as a nanoreactor: Generalized synthesis of metal oxide mesoporous single crystals and mesocrystals. *Chem. Mater*. 2014;26(19): 5700–5709. DOI: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm5025475>
14. Леньшина Н. А., Арсеньев М. В., Шурыгина М. П., Чесноков С. А., Абакумов Г. А. Фотовосстановление о-бензохинонового фрагмента в моно- и полихинонметакрилате и на поверхности пор полимерной матрицы. *Химия высоких энергий*. 2017;(3): 224–229. DOI: <https://doi.org/10.7868/s0023119317030093>
15. Wanning S., Süverkrüp R., Lamprecht A. Pharmaceutical spray freeze drying. *Int. J. Pharm*. 2015;488(1–2): 136–153. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2015.04.053>
16. Hergeth W., Jaeckle C., Krell M. Industrial process monitoring of polymerization and spray drying processes. *Polym. React. Eng*. 2003;11(4): 663–714. DOI: <https://doi.org/10.1081/PRE-120026369>
17. Sinha-Ray S. Spray in Polymer Processing. In: Basu S., Agarwal A., Mukhopadhyay A., Patel C. (eds) *Droplet and Spray Transport: Paradigms and Applications. Energy, Environment, and Sustainability*. Springer, Singapore; 2017. p. 31–54. DOI: https://doi.org/10.1007/978-981-10-7233-8_3
18. Akgün E., Hubbuch J., Wörner M. Perspectives of aerosol-photopolymerization: Nanoscale polymer particles. *Chem. Eng. Sci*. 2013;101: 248–252. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.06.010>
19. Akgün E., Muntean A., Hubbuch J., Wörner M., Sangermano M. Cationic aerosol photopolymerization. *Macromol. Mater. Eng*. 2015;300(2): 136–139. DOI: <https://doi.org/10.1002/mame.201400211>
20. Zhang Y., Suslick K. S. Synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) microspheres by ultrasonic spray polymerization (USPo). *Chem. Mater*. 2015;27(22): 7559–7563. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03423>
21. Zhang W., Cue B. W. (eds). *Green techniques for organic synthesis and medicinal chemistry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd; 2012. 842 p. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470711828>

22. Carné-Sánchez A., Imaz I., Cano-Sarabia M., Maspoch D. A spray-drying strategy for synthesis of nanoscale metal–organic frameworks and their assembly into hollow superstructures. *Nat. Chem.* 2013;5(3): 203–211. DOI: <https://doi.org/10.1038/nchem.1569>

23. Федосеев В. Б., Федосеева Е. Н. Самоформирование ансамблей капель водно- органических и водно-полимерных растворов в парах летучих компонентов. *Олигомеры-2019: Сборник трудов XVIII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров, 16–21 сентября 2019, Москва-Нижний Новгород-Черноголовка*. Черноголовка: Издательство ИПХФ РАН; 2019. Пленарные лекции Т1. с. 218–235.

24. Титаева Е. К., Федосеев В. Б. Особенности кристаллизации пересыщенного раствора в системах фемтолитрового объема. *Кристаллография*. 2014;59(3): 484–488. DOI: <https://doi.org/10.7868/s0023476114030229>

25. Федосеев В. Б., Федосеева Е. Н.. Состояния пересыщенного раствора в системах ограниченного размера. *Письма в ЖЭТФ*. 2013;97(7): 473 – 478. Режим доступа: http://www.jetpletters.ac.ru/ps/2005/article_30262.pdf

26. Федосеев В. Б., Федосеева Е. Н. Размерные эффекты при фазовых превращениях в расслаивающихся системах. *Журнал физической химии*. 2014;88(3): 446–451. DOI: <https://doi.org/10.7868/s0044453714020083>

27. Федосеев В. Б., Федосеева Е. Н. Формирование би- и полимодальных распределений и неоствальдовское поведение дисперсных систем. *Инженерно-физический журнал*. 2019;92(5): 2229–2238. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=41233250>

28. Федосеева Е. Н., Федосеев В. Б. Неоствальдовское поведение дисперсных систем в процессах испарения и кристаллизации капель водно-органических растворов. *Журнал технической физики*. 2020;90(6): 879–885. DOI: <https://doi.org/10.21883/jtf.2020.06.49270.23-19>

29. Ворожцов Н. Н. *Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей*. М.-Л.: Государственное химико-техническое издательство ОНТИ; 1934. 540 с.

30. Вигдорович В. И. Некоторые особенности свойств наноструктурированных материалов как участников химических процессов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;20(2): 211–217. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/512>

31. Shishulin A. V., Fedoseev V. B. On some peculiarities of stratification of liquid solutions within pores of fractal shape. *J. Mol. Liq.* 2019;278: 363–367. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.050>

32. Шишулин А. В., Федосеев В. Б. О взаимной растворимости компонентов каталитической системы Pt–Au в частицах субмикронного размера. *Кинетика и катализ*. 2019;60(3): 334–338. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0453881119030134>

33. Шишулин А. В., Шишулина А. В. Равновесный фазовый состав и взаимная растворимость компонентов в наночастицах фрактальной формы тяжелого псевдосплава W–Cr. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. Тверь; 2019. с. 380–388. DOI: <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2019.11.380>

Информация об авторах

Федосеева Елена Николаевна, к. х. н., н. с. лаборатории прикладной химии и экологии НИИХИМИИ, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Российская Федерация; e-mail: el.nik.fedoseeva@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5066-2331>.

Федосеев Виктор Борисович, д. х. н., в. н. с., Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Российская Федерация; e-mail: vbfedoseev@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9281-3137>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.